Polarisierte Absorptionsspektren an Einkristallen von Mono(diketonato)-Komplexen von Metallionen mit abgeschlossenen Schalen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Ursula Teutsch
aus Düsseldorf

Düsseldorf 1984

Polarisierte Absorptionsspektren an Einkristallen von Mono(diketonato)-Komplexen von Metallionen mit abgeschlossenen Schalen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Ursula Teutsch
aus Düsseldorf

Düsseldorf 1984

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1984

Referent: Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

Korreferent: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Professor Dr. H.-H. Schmidtke angefertigt.

Ich danke Herrn Professor Dr. H.-H. Schmidtke für seine stete Diskussionsbereitschaft und seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. D. Mootz, Herrn Dr. L. Korte und Frau M. Beimel danke ich für die Kristallstrukturbestimmungen zweier Verbindungen, die eine wesentliche Grundlage für die Auswertung der Mikrokristallspektren darstellen.

Des weiteren gilt mein Dank Frau E. Hammes für ihre Hilfe bei der Darstellung von Verbindungen, Herrn R. Linder für seine Unterstützung bei technischen Problemen und Frau K. Schuck für das Anfertigen der Zeichnungen.

Herrn Dr. A. Urushiyama bin ich dankbar für seine Anregungen zur Zucht von Mikrokristallen und zur Messung polarisierter Einkristallspektren.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Theoretische Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Inhalt

1. Einleitung 3

2. Experimentelles 5

2.1. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 5
2.1.1. Acetylacetonatkomplexe 6
2.1.2. Tropolonatkomplexe 9
2.1.3. Infrarotspektren 10
2.2. Absorptionspektren in Lösung 14
2.3. Zucht sehr dünner Einkristalle 15
2.4. Polarisationsmikroskopische Untersuchung der Kristalle 19
2.5. Polarisierte Absorptionspektren von Einkristallen 21

3. Kristallstrukturen 27

3.1. $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ 27
3.2. $Sb(acac)Cl_4$ 31
3.3. $Sb(acac)Me_2Br_2$ 35

4. Meßergebnisse 36

4.1. Absorptionsspektren in Lösung 36
4.2. Optische Eigenschaften der Kristalle 41
4.3. Polarisierte Absorptionsspektren der Einkristalle 45

5. Theoretische Grundlagen 57

5.1. Molekülorbital-Modell 57
5.2. Auswahlregeln 60
5.3. Optische Elektronegativität 64
5.4. Intensitätsverteilung vibronischer Übergänge 66
5.5. Kristalloptik 68

6. Interpretation der Meßergebnisse 81

6.1. Bandenanalysen 81
6.2. Am Chelatliganden lokalisierte Übergänge 94
6.3. Charge Transfer Übergänge 101

7. Zusammenfassung 108

8. Literaturverzeichnis 112

1. Einleitung

Koordinationsverbindungen mit 1,3-Diketonaten als Chelatliganden sind von fast allen Metallen bekannt. Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften [1, 2, 3].
Besonders Acetylacetonatkomplexe werden industriell viel verwendet, vorwiegend als Katalysatoren, aber auch z.B. zur Glasbeschichtung oder als Stabilisatoren photographischer Emulsionen [4]. Sie katalysieren so unterschiedliche Reaktionen organischer Verbindungen wie Polymerisationen, Isomerisationen, Hydrierungen und Oxidationen. Ferner finden photochemische Reaktionen von 1,3-Diketonatkomplexen zunehmendes Interesse [5].

Trotz umfangreicher spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen konnte die Elektronenstruktur der Acetylacetonatkomplexe - vor allem von Übergangsmetallen - bisher nur unvollständig geklärt werden. Die Ursache der widersprüchlichen Zuordnungsvorschläge liegt einerseits in der Komplexität der Spektren, die sich aus der Vielzahl möglicher Übergangsmechanismen ergibt, andererseits in fehlender Kenntnis von Polarisationsrichtungen der beobachteten Übergänge.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Aufnahme polarisierter VIS/UV-Absorptionsspektren von Einkristallen für einige Monoacetylacetonatkomplexe von Metallen mit abgeschlossenen Elektronenschalen gesicherte Interpretationen von Übergängen zu erhalten. Diese können dann als Grundlage der Deutung bandenreicherer Spektren dienen.

Zentralionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen bieten den Vorteil, daß in deren Komplexen weder d-d noch Charge Transfer Übergänge vom Metall zum Liganden auftreten können. Die Auswahl von Monochelaten verhindert Aufspaltungen der am Liganden lokalisierten Übergänge, welche bei Bis- und Trisacetylacetonaten durch Wechselwirkung der Chelatringe hervorgerufen werden, und ermöglicht durch Austausch der anderen, einfachen einzähnigen Liganden eine gezielte Beeinflussung der Energieniveaus. Nützliche Informationen liefert auch ein Wechsel des Chelatliganden. Tropolonate sind hierzu aufgrund eines deutlich anderen, aber noch genügend

einfachen π-Elektronensystems geeignet.

Polarisierte Absorptionsspektren haben den Vorteil, daß festgestellte Polarisationsrichtungen zusammen mit Symmetrieauswahlregeln entscheidende Zuordnungshilfen darstellen und zudem überlappende, verschieden polarisierte Banden getrennt erhalten werden können. Wegen der hohen Extinktionskoeffizienten von $\pi - \pi^*$ und Charge Transfer Übergängen sind bisher polarisierte Einkristallspektren nur von d-d Absorptionen einiger Acetylacetonatkomplexe untersucht worden. Zur Messung der intensiven Absorptionen sind ungewöhnlich dünne Kristalle erforderlich.

Gute Voraussetzungen für einen hohen Informationsgewinn bieten Substanzen, die geeignete Kristallplättchen mit günstigen, verschiedenen Plattenebenen ausbilden und weder eine zu niedrige Kristall- noch eine zu geringe Molekülsymmetrie besitzen. Um die Kristallspektren auf Absorptionen einzelner Moleküle zurückführen zu können, muß die Wechselwirkung zwischen den Komplexen im Kristall vernachlässigbar sein. Bei Kenntnis der Kristallstruktur können die Polarisationsrichtungen der Spektren bezüglich des Kristalls bestimmt und anschließend die in Richtung von Molekülachsen polarisierten Spektren berechnet werden, wenn die Ausrichtung der Moleküle im Kristall nicht zu ungünstig und die Absorption nicht zu stark ist.

Computerunterstützte Bandenanalysen sollen zur Auflösung derjenigen Übergänge dienen, die sich auch in den polarisierten Spektren noch überlagern. Dazu ist eine Untersuchung über geeignete Bandenformen notwendig.

Die Ergebnisse werden im Rahmen eines Molekülorbital-Modells (MO-LCAO) diskutiert.

2. Experimentelles

2.1. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

Versuche zur Darstellung von Monoacetylacetonat- und Monotropolonatkomplexen beschränkten sich auf bereits in der Literatur angegebene Verfahren und Verbindungen sowie auf dazu analoge Verfahren für sehr ähnliche Verbindungen. Alle erhaltenen Komplexe wurden reproduziert.

Die feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden unter Inertgas (N_2) an einer Vakuumlinie hergestellt und in einer Glove-Box (Typ 3111 der Firma Mecaplex, Grenchen, Schweiz) aufbewahrt. Als Trockenmittel in der Glove-Box diente Sicapent.
Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte am Meßgerät SMP20 der Firma Büchi, Flawil, Schweiz, in zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen.
Die C-H-N-Analysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf mit einem Elementaranalysator der Firma Perkin-Elmer, Modell 240, durchgeführt.
Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Infrarot-Gitterspektrometer 325 der Firma Perkin-Elmer (Bereich 4000 - 200 cm^{-1}). Es wurden Preßlinge mit KBr oder Polyethylen (beide Merck, für die Spektroskopie) hergestellt.
Im Folgenden werden die Abkürzungen "acac" für Acetylacetonat (2,4-Pentandionat), "trop" für Tropolonat (Anion des 2-Hydroxy-cycloheptatrienons) und "pip" für Piperidin verwendet.

Acetylaceton (Ferak, 99%) wurde unter Stickstoff fraktioniert (Sdp. 137 - 138°C), Tropolon (Ventron, 98%) wurde aus Hexan umkristallisiert (Schmp. 51°C) und lichtgeschützt aufbewahrt. Na(acac) wurde nach der Vorschrift [6] hergestellt und 24 Std. bei 80°C und ca. 10^{-3} Torr getrocknet.
Alle Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet: n-Hexan, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3CN, Diethylether und Acetylacetat mit CaH_2, Diethylether und CH_2Cl_2 bei besonderen Ansprüchen mit $LiAlH_4$, Benzol, Toluol und Ethanol mit Natrium-Blei Legierung, und Methanol mit Magnesium.

2.1.1. Acetylacetonatkomplexe

$B(acac)F_2$

Dieser Komplex bildete sich bei der Umsetzung von $(BF_3)(Et_2O)$ (Ventron, 98%, frisch destilliert) mit Acetylaceton in Ether [7]. Das Rohprodukt wurde fraktioniert und aus Ether/Hexan umkristallisiert. Es entstanden kleine farblose Kriställchen, Ausbeute ca. 50%, Schmp. 42 - 44°C (Lit.: 43°C).

Analyse: gefunden 40.35% C, 4.74% H,
berechnet 40.60% C, 4.77% H.

$[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$

$SnCl_4$ bildet mit Acetylaceton in CH_2Cl_2 bei 0°C das Addukt $(SnCl_4)(Hacac)$ [8], welches mit Triethylamin (destilliert, Sdp. 89°C) zu $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ weiterreagiert [9]. Nach dem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 entstand mit einer Ausbeute von ca. 40% ein weißes Pulver, Schmp. 142 - 145°C (Lit.: 122 - 125°C).

Analyse: gefunden 3.24% N, 28.50% C, 5.11% H,
berechnet 3.03% N, 28.61% C, 5.02% H.

$[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$

Die Umsetzung des Zinntetrabromids verlief ganz analog zu der des Chlorids [9], jedoch wurde zum Lösen des $SnBr_4$ mehr CH_2Cl_2 benötigt (50 ml für 0.025 mol). Es bildete sich ein fast weißes Pulver, Ausbeute ca. 40%, Schmp. 176 - 179°C (Lit.: 174 - 177°C).

Analyse: gefunden 2.36% N, 21.47% C, 3.69% H,
berechnet 2.19% N, 20.66% C, 3.62% H.

$[HNEt_3][Sn(acac)F_4]$ und $[HNEt_3][Sn(acac)I_4]$

Ein Versuch, in ähnlicher Weise SnF_4 umzusetzen, wobei zum Lösen ein Gemisch von CH_2Cl_2 und CH_3CN Verwendung fand, scheiterte. SnF_4 ist zu schwer löslich, und es konnte auch kein Addukt mit Hacac isoliert werden.

Zwei Versuche, das von Thompson et al. [9] beschriebene Iodid herzustellen, führten zu keinem Erfolg. Bei Zutropfen von Hacac zur SnI_4-Lösung zeigte sich keinerlei Reaktion. Nach Zugabe des Amins entstand eine schwarzrote Lösung, aus der das gewünschte Produkt nicht isoliert werden konnte.

[Hpip][Sn(acac)Cl_4]

Zur Untersuchung des Einflusses des Kations auf die Lösungs- und Kristallspektren sollte das Triethylammoniumkation durch andere, nicht im UV absorbierende organische Kationen ersetzt werden.
Zu dem in CH_2Cl_2 suspendierten Addukt ($SnCl_4$)(Hacac) wurde bei -5°C Piperidin (destilliert, Sdp. 106°C) in wenig CH_2Cl_2 getropft. Das Piperidiniumsalz ist deutlich schwerer löslich als das Triethylammoniumsalz. Es wurde zweimal aus CH_3CN / Ether umkristallisiert. Die Ausbeute nach dem Umkristallisieren betrug ca. 20%. Das weiße Pulver zersetzte sich ab 190°C.
Nach der Elementaranalyse hatte die Substanz vermutlich etwas CH_3CN eingeschlossen, welches auch durch Trocknen im Vakuum nicht entfernt wurde.
Analyse: gefunden 3.53% N, 26.84% C, 4.22% H,
berechnet 3.14% N, 26.95% C, 4.30% H.

[NEt_4][Sn(acac)Cl_4]

NEt_4Cl (Fluka, 90%, wasserhaltig) wurde aus CH_3CN / Aceton umkristallisiert und 36 Std. bei ca. 115°C im Vakuum getrocknet. Bei der Reaktion von NEt_4Cl mit $SnCl_4$ in trockenem CH_2Cl_2 fiel [NEt_4][$SnCl_5$] aus [10]. Dieses Salz ist in CH_2Cl_2 sehr schwer löslich und kann nicht in diesem Lösungsmittel mit Hacac umgesetzt werden, entgegen den Angaben von Cunningham et al. [11]. Diese Umsetzung gelingt in CH_3CN. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH_3CN / Ether betrug die Ausbeute ca. 70%. Das weiße Pulver zersetzte sich bei 226 - 228°C.
Analyse: gefunden 2.77% N, 32.05% C, 5.58% H,
berechnet 2.86% N, 31.87% C, 5.56% H.

[NBu_4][Sn(acac)Cl_4]

Die sehr geringe Löslichkeit des [NEt_4][Sn(acac)Cl_4] sollte durch Verwendung eines größeren organischen Kations verbessert werden.
Zum Trocknen von NBu_4Cl (Fluka, 97%, ca. 3% Wasser) wurde eine Lösung in CH_2Cl_2 ca. 10 Std. mit CaH_2 gerührt.
[NBu_4][$SnCl_5$] entstand nach der Methode von Creighton und Green in CCl_4 mit fast 100% Ausbeute [10]. Die Reaktion zwischen [NBu_4][$SnCl_5$] und Hacac in CH_2Cl_2 verlief nicht so schnell bei Raumtemperatur wie im Falle des Tetraethylammoniumsalzes. Die Reaktionsmischung wurde bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung etwa 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt kristallisierte

nicht gut sondern neigte zur Bildung eines zähflüssigen öles. Die weiße Substanz wurde aus CH_2Cl_2/Ether umkristallisiert, Schmp. 125 - 128°C (Zers. mit Gasentwicklung).
Analyse: gefunden 2.20% N, 42.23% C, 7.24% H,
berechnet 2.33% N, 41.89% C, 7.20% H.

$[HNEt_3][Ge(acac)Cl_4]$

In Übereinstimung mit den Angaben von Thompson et al. [9] entstand bei der Reaktion von $GeCl_4$ mit Hacac und NEt_3 lediglich $Ge(acac)_2Cl_2$ als Acetylacetonatkomplex. Vermutlich ist Ge(IV) als Zentralion zu klein zur Bildung eines stabilen Addukts und daraus eines Monoacetylacetonats.

$[NEt_4][Ti(acac)F_4]$

Sala-Pala und Guerchais [12] haben die Darstellung einer Verbindung $[NEt_4][Ti(acac)F_4]$ beschrieben. TiF_4 sollte in Wasser gelöst werden, dazu eine wäßrige Lösung von NEt_4F und wenig HF gegeben werden, und nach dem Eindampfen sollte eine Verbindung $[NEt_4]-[TiF_5(H_2O)]$ ausfallen. Letztere sollte dann in Ethanol mit Hacac umgesetzt werden.
Trotz wiederholter Versuche unter Variation der sehr ungenau beschriebenen Bedingungen gelang es nicht, den gewünschten Titankomplex zu erhalten, und zwar scheiterte bereits die Isolierung des Hydrats. Wahrscheinlich fand teilweise Hydrolyse statt [13]. Ein Reaktionsweg über $[NEt_4][TiF_5]$ scheidet aus, weil Pentafluorotitanat als polymeres Produkt entsteht [14].

$[NBu_4][Ti(acac)Cl_4]$

Creaser und Creighton [15, 16] haben ein monomeres $[NBu_4][TiCl_5]$ beschrieben, während mit dem kleineren NEt_4-Kation ein dimeres $[NEt_4]_2[Ti_2Cl_{10}]$ entsteht. Das Pentachlorotitanat wurde mit Hacac in CH_2Cl_2 umgesetzt. Neben einem dunkelroten zähen öl entstanden orangegelbe Kriställchen. Beim Versuch, den verunreinigten Feststoff umzukristallisieren, bildete sich sofort wieder eine tiefdunkelrote Lösung. Es gelang nicht, eine saubere Verbindung zu isolieren.

$Sb(acac)Cl_4$

$Sb(acac)Cl_4$ wurde aus $SbCl_5$ (Ventron, 99%) und Hacac in CCl_4 hergestellt [17]. Die stark verunreinigt anfallende Verbindung wurde

durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol/Hexan gereinigt. Die gelben Kristalle schmolzen bei 127 - 131°C (Lit.: 131°C).
Analyse: gefunden 16.35% C, 1.84% H,
berechnet 16.56% C, 1.95% H.

Sb(acac)Me_2Br_2

Diesen Komplex erhält man ausgehend von Antimontrichlorid in mehreren Stufen:

1) $SbMe_3$: $SbCl_3$ (Aldrich, 99.5%) in Ether wurde zu einer Grignard-Lösung (aus Magnesium und Methyliodid in Ether hergestellt) zugetropft, und das entstandene, sehr sauerstoffempfindliche $SbMe_3$ mit Ether zusammen abdestilliert [18].

2) $SbMe_3Br_2$: $SbMe_3$ wurde mit Brom zu $SbMe_3Br_2$ umgesetzt [19].

3) $SbMe_2Br$: $SbMe_3Br_2$ zersetzt sich bei ca. 90 Torr und einer Badtemperatur von 180°C in $SbMe_2Br$ und Methylbromid [20]. $SbMe_2Br$ ist spontan entflammbar und äußerst sauerstoffempfindlich. Es mußte sofort weiterverarbeitet werden.

4) $SbMe_2Br_3$: Zu einer CH_2Cl_2-Lösung von $SbMe_2Br$ wurde bei -70°C eine Lösung von Brom in CH_2Cl_2 getropft. Die verwendeten Reagentien mußten möglichst trocken und sauerstofffrei sein. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert [21].

5) Sb(acac)Me_2Br_2: Der zurückbleibende fast weiße Feststoff $SbMe_2Br_3$ wurde in kaltem Methanol (-10°C) gelöst, und mit Na(acac) umgesetzt [21]. Der feine weiße Niederschlag wurde sofort nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur abfiltriert und aus CH_2Cl_2/Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute der letzten Stufe betrug ca. 25%, bezogen auf Na(acac). Die weiße Substanz zersetzte sich bei 128 - 129°C (Lit.: 140°C Zers.).
Analyse: gefunden 20.43% C, 2.94% H,
berechnet 20.58% C, 2.71% H.

2.1.2. Tropolonatkomplexe

[$HNEt_3$][Sn(trop)Cl_4]

Tropolon ist saurer als Acetylaceton und bildet häufig stabilere Chelatkomplexe. Bisher wurde nur [NEt_4][Sn(trop)Cl_4] in der Literatur beschrieben [11]. [$HNEt_3$][Sn(trop)Cl_4] konnte nach dem für den analogen Acetylacetonatkomplex angegebenen Verfahren in sehr guter Ausbeute (ca. 80%) erhalten werden. Das etwas gelbstichig

weiße Pulver schmolz bei 159 - 161°C.
Analyse: gefunden 2.87% N, 32.11% C, 4.53% H,
berechnet 2.90% N, 32.27% C, 4.38% H.

[$HNEt_3$][Sn(trop)Br_4]
Dieser Komplex entstand nach dem gleichen Verfahren. Die Tropolonate sind schwerer löslich als die analogen Acetylacetonate. Die Ausbeute betrug wie beim Chlorokomplex ca. 80%. Das hellgelbe Pulver schmolz bei 166 - 168°C.
Analyse: gefunden 2.12% N, 23.84% C, 3.35% H,
berechnet 2.12% N, 23.60% C, 3.20% H.

Sb(trop)Cl_4
Nach den Angaben von Muetterties und Wright [22], jedoch unter Verwendung von CCl_4 als Lösungsmittel hergestelltes Sb(trop)Cl_4 fiel wesentlich weniger verunreinigt an als das analoge Acetylacetonat. Die Ausbeute betrug nach dem Umkristallisieren aus Essigester ca. 70%. Das feine, tiefgelbe Pulver zersetzte sich bei 196 - 198°C (Lit.: 208°C).
Analyse: gefunden 22.06% C, 1.28% H,
berechnet 21.86% C, 1.31% H.

2.1.3. Infrarotspektren

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurden von allen Verbindungen KBr-Preßlinge angefertigt. Die KBr-Preßlinge der ionischen Substanzen mit großen organischen Kationen waren besonders klar und homogen. Um sicherzustellen, daß keine Austauschreaktionen mit Kaliumbromid stattfanden, wurden zum Vergleich Preßlinge mit Polyethylen hergestellt. Bandenlagen und -intensitäten blieben jedoch gleich, soweit sie nicht von Absorptionen des Polyethylens überdeckt waren.

In Tabelle 2.1 und 2.2 sind die Ergebnisse der IR-Messungen im Bereich 1800 - 200 cm^{-1} zusammengestellt. Schwingungen der Kationen sind nicht mit aufgeführt, da im Rahmen dieser Arbeit nur die Schwingungen der Chelatkomplexe interessieren.

Tab. 2.1: IR-Absorptionen der Monoacetylacetonate im Bereich 1800 - 200 cm^{-1} und Zuordnungsvorschläge (vgl. Text). Die Angaben für $[Sn(acac)Cl_4]^-$ und $[Sn(acac)Br_4]^-$ beziehen sich auf die Triethylammoniumsalze. Verwendete Abkürzungen: M für das Zentralion, Def. für Deformation, i.p. für in plane, o.p. für out of plane.

$B(acac)F_2$	$[Sn(acac)Cl_4]^-$	$[Sn(acac)Br_4]^-$	Zuordnung
1580 sh	1570 vs	1565 vs	sym. C-O
1550 vs	1527 vs	1525 vs	asym. C-C-C, C-C-H Def. i.p.
1430 s	1425 m	1422 m	CH_3 asym. Def.
1388 s	1397 m	1395 m	asym. C-O
1359 s	1345 vs	1342 vs	CH_3 sym. Def.
	1279 s	1278 s	sym. C-C-C
1190 sh	1161 w	1160 w	asym. C-O, C-C-H Def. i.p.
1149 s			asym. B-F
1090 s			asym. B-O
1013 s	1022 s	1021 s	CH_3 rocking, CH_3 Def. o.p.
952 m	935 m	934 m	komplexe Schwg.
840 w			sym. B-O
812 s	797 m	796 m	C-C-H Def. o.p.
663 w	680 w	677 w	Ringdef.
	647 w	646 w	C-CH_3, C-C-C Def.
614 w			BF_2 Def.
	576 m	575 m	M-O u. acac
539 w			B-F od. B-O Def.
	446 m	445 m	M-O
	414 m	414 m	Ringdef.
340 w			B-F od. B-O Def.
	310 vs, br		Sn-Cl

Die Zuordnungen von Schwingungen des Acetylacetonatrings (Tab. 2.1) sind in Analogie zu der umfangreichen Arbeit von Junge und Musso [23] vorgeschlagen, die sieben ^{13}C-, ^{18}O- und ^{2}H-markierte Acetylacetonatkomplexe untersucht haben. Diese Zuordnungen sind konsistent mit den polarisierten IR-Spektren von Bis- und Tris-

Tab. 2.1: Fortsetzung.

$Sb(acac)Cl_4$	$Sb(acac)Me_2Br_2$	Zuordnung
1530 vs,br	1550 vs	sym. C-O
	1523 vs	asym. C-C-C, C-C-H Def. i.p.
1412 m	1420 s	CH_3 asym. Def.
1359 m	1350 sh	C-O asym.
1315 vs	1325 vs	CH_3 sym. Def.
1290 s	1270 s	sym. C-C-C
1180 w	1196 w	asym. C-O, C-C-H Def. i.p.
1021 s	1018 s	CH_3 rocking, Def. o.p.
936 s	930 s	komplexe Schwingung
820 s	806 m	C-C-H Def. o.p.
689 w	666 m	Ringdef.
639 w	645 m	C-CH_3, C-C-C Def. o.p.
596 m	560 s	M-O u. acac
460 m	428 s	M-O
420 m	410 s	Ringdef.
355 vs		Sb-Cl
315 sh		Sb-Cl

acetylacetonaten in orientierter Polyethylenmatrix von Jonas und Norden [24] und den Ergebnissen der Faktorgruppenanalyse von Laser-Raman-Spektren orientierter $Sn(acac)_2Me_2$-Kristalle nach Ramos und Tobias [25]. Die Normalkoordinatenanalyse von Behnke und Nakamoto und von Mikami et al. [26, 27] führten jedoch zu teilweise anderen Ergebnissen.

Die Tropolonate zeigen zahlreichere, wesentlich schmalere Banden als die Acetylacetonate. Eine vollständige Zuordnung der IR-Banden von Tropolon, klassifiziert in C_{2v}-Symmetrie, gaben Redington und Redington [28] aufgrund von Bandenaufspaltungen durch Proton-Tunneleffekt, gemessen an Tropolon und deuteriertem Tropolon in Neonmatrix bei 6K. Ihre Zuordnung stimmt mit dem von Junge [29] beobachteten ^{18}O-Isotopeneffekt überein. Spektren zahlreicher neutraler Tropolonate $M(trop)_n$ (n = 1,2,3,4) wurden von Hulett und Thornton [30, 31] interpretiert. Auf diesen Arbeiten beruhen die versuchsweisen Zuordnungen in Tab. 2.2.

Tab. 2.2: IR-Absorptionen der Monotropolonate im Bereich 1800 - 200 cm^{-1} und Zuordnungsvorschläge (vgl. Text). Die Angaben für $[Sn(trop)Cl_4]^-$ und $[Sn(trop)Br_4]^-$ beziehen sich auf die Triethylammoniumsalze. Verwendete Abkürzungen: M für das Zentralion, Def. für Deformation, i.p. für in plane, o.p. für out of plane.

$[Sn(trop)Cl_4]^-$	$[Sn(trop)Br_4]^-$	$Sb(trop)Cl_4$	Zuordnung
1592 s	1592 s	1590 s	C-C
1510 s	1511 s	1520 s	C-C
1420 vs	1417 vs	1429 vs	C-C, C-H Def.
1345 vs	1345 vs	1314 vs	C-O
1332 sh	1335 sh	1306 vs	C-O
1269 m	1268 m	1270 sh	C-H Def.
1230 m	1230 m	1230 m	C-H Def.
1219 s	1218 s	1213 s	C-H Def.
1075 w	1075 w	1076 w	C-C, C-H Def.
1020 w	1023 w	1022 vw	C-C, C-H Def.
1003 w	1004 w		C-C, C-H Def.
971 w	971 w	970 w	C-C, C-H Def.
938 w	936 w	957 w	C-C, C-H Def.
877 m	877 m	879 m	C-C, C-H Def.
750 s	748 s	751 s	C-C (?)
720 s	721 s	724 s	Ringdef.
578 m	571 m	603 m	M-O
411 m	418 m	430 m	Ringdef. (?)
331 s		362 vs	M-Cl
303 vs		350 vs	M-Cl

Für die Metall-Ligand-Schwingungen wurden die Arbeiten [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39] hinzugezogen.

Bis auf das Spektrum von $B(acac)F_2$ [32] sind die IR-Spektren entweder nur auszugsweise veröffentlicht (Acetylacetonate) oder noch gar nicht beschrieben (Tropolonate).
Von den $Sn(acac)Cl_4$-Verbindungen ist in Tab. 2.1 nur $[HNEt_3]$-$[Sn(acac)Cl_4]$ aufgeführt. Die Banden des Anions verschieben sich bei Wechsel des Kations nur sehr wenig, maximale Abweichungen - zum Teil durch Überlagerung mit Kationenabsorption - betragen ca.

10 cm^{-1}.
Sowohl bei den Acetylacetonaten als auch bei den Tropolonaten bestehen deutliche Kopplungen zwischen den einzelnen Ligandenschwingungen, die angegebenen Schwingungsmoden beziehen sich auf den hauptsächlichen Charakter der Schwingungen.

2.2. Absorptionsspektren in Lösung

Optische Absorptionsspektren wurden am Beckman Spektrophotometer Modell 25 aufgenommen. Dieses Spektrometer mit Einfachmonochromator war vollkommen ausreichend zur Registrierung der sehr breitbandigen Absorptionsspektren (Wellenlängengenauigkeit 0.5 nm, Wellenlängenreproduzierbarkeit 0.25 nm, Durchlässigkeitsgenauigkeit 0.5%, Durchlässigkeitsreproduzierbarkeit 0.25%). Die Registriergeschwindigkeit betrug 20 nm/min.

Die Zahl der zur Aufnahme von Absorptionsspektren in Frage kommenden Lösungsmittel wurde stark eingeschränkt durch hohe Anforderungen an die Durchlässigkeit im UV-Bereich und durch das Lösungsverhalten sowie die Reaktivität der zu untersuchenden Verbindungen. Bereits bei der Herstellung der Komplexe zeigte sich, daß die Tropolonate in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich sind als die analogen Acetylacetonate. Erwartungsgemäß lösen sich die ionischen Komplexe umso besser, je polarer das Lösungsmittel ist. Dabei ist der Einfluß des organischen Kations sehr groß: von den $[Sn(acac)Cl_4]^-$-Salzen ist dasjenige mit $[NBu_4]^+$-Kation bei weitem am besten löslich, die Löslichkeit sinkt über $[HNEt_3]^+$ und $[Hpip]^+$, und das $[NEt_4]^+$-Salz ist ausgesprochen schwer löslich. Die nichtionischen Komplexe sind nur in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich. $Sb(trop)Cl_4$ und $Sb(acac)Me_2Br_2$ lösen sich deutlich schwerer als $Sb(acac)Cl_4$.
Die Tropolonate sind weniger hydrolyseempfindlich als die Acetylacetonate, am leichtesten hydrolysieren $Sb(acac)Me_2Br_2$ und $B(acac)F_2$.

Für alle Verbindungen als Lösungsmittel geeignet ist CH_2Cl_2 (Durchlässigkeitsgrenze 230 nm, Dipolmoment 1.55 D, Dielektrizitätskonstante 9.08, Donorzahl nach Gutmann [40] ca. 0.1). Um Lösungsmitteleffekte beobachten zu können, wurde als zweites Lö-

sungsmittel CH_3CN gewählt (Durchlässigkeitsgrenze 210 nm, Dipolmoment 3.44 D, Dielektrizitätskonstante 37.0, Donorzahl ca. 14.1). Wie die UV-Spektren zeigten, war $Sb(acac)Me_2Br_2$ in Acetonitril nicht beständig. Alle anderen Komplexe konnten in CH_3CN vermessen werden.
Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch sorgfältig getrocknet (CH_2Cl_2 mit $LiAlH_4$ und CH_3CN mit CaH_2) und unter Stickstoff in eine Flasche mit Stickstoffaufsatz destilliert. Aus dieser Flasche wurde das Lösungsmittel bei Bedarf mit Stickstoffdruck schnell an der Luft abgefüllt.

Frisch angesetzte Lösungen der Komplexe wurden so schnell wie möglich vermessen. Anschließend wurde geprüft, ob sich das Spektrum im Laufe der Zeit veränderte. Bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit traten keine Veränderungen der Spektren auf.
Um zuverlässigere Extinktionskoeffizienten zu erhalten, wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 mm benutzt, so daß Lösungen mit Konzentrationen der Größenordnung 10^{-3} mol/l verwendet werden konnten. Dadurch wird nicht nur die Einwaage genauer, sondern insbesondere das Verhältnis von Substanz- zu Wasserspurenkonzentration um den Faktor 10 erhöht.

2.3. Zucht sehr dünner Einkristalle

Zur Aufnahme der polarisierten Absorptionsspektren wurden wegen der sehr starken Absorption der Diketonate - die Extinktionskoeffizienten der Lösungsspektren liegen in der Größenordnung 10^4 l mol^{-1} cm^{-1} - sehr dünne Einkristalle benötigt. Zur Messung der sehr starken Absorptionen mußten die Kristalle dünner als 1 μ sein (vgl. Kap. 4.2). Bei den zu erreichenden Meßbedingungen hängt die auf den Detektor fallende Lichtstärke entscheidend von der Größe der durchstrahlten Kristallfläche ab (vgl. Kap. 2.5). Der für eine verläßliche Messung mindestens erforderliche Flächendurchmesser der Kristallplättchen betrug ca. 0.1 mm. D.h. der kleinste Flächendurchmesser mußte um einen Faktor der Größenordnung 100 größer sein als die Dicke.

Das Prinzip der Zucht und Handhabung solcher Kristalle ist einfach: Die Kristalle werden aus Lösungen durch langsames Verdun-

sten des Lösungsmittels (bei Raumtemperatur) direkt auf einer als Träger dienenden Quarzplatte gezüchtet.
In der Glove Box wurden ein bis zwei Tropfen der Lösung auf eine Quarzplatte gegeben, eine gleich große Quarzplatte sofort darauf gedeckt, und die Platten mit einer Klammer kleiner, gummigeschützter Auflagefläche mittig fest zusammengepreßt. Das Verdampfen des Lösungsmittels konnte durch Sättigen der Atmosphäre mit Lösungsmitteldampf oder durch Abdichten der Plattenpaare mit Teflonpaste verlangsamt werden. Wenn das Lösungsmittel vollständig verdampft war, wurden die Quarzplatten mit wenig Klebstoff an den Kanten fixiert. Das Ergebnis des Zuchtversuchs wurde unter dem Polarisationsmikroskop untersucht.
Die beiden Quarzplatten schützten die dazwischen liegende Substanz gut genug gegen die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit, so daß für das Mikroskopieren und für die Aufnahme der Spektren keine Schutzatmosphäre benötigt wurde. Quarzplatten mit geeigneten Kristallen wurden im Exsikkator über Sicapent aufbewahrt.

Bei der Wahl der Zuchtbedingungen ist zu beachten, daß
1) die Substanz in dem gewählten Lösungsmittel nicht zu schwer löslich sein darf.
2) die Kristallisationsgeschwindigkeit nicht zu groß wird, d.h. das Lösungsmittel nicht zu schnell verdampft und die Substanz in dem Lösungsmittel nicht zu starker Übersättigung neigt.
3) zu hohe Konzentration zu zahlreichen, miteinander verwachsenen oder zu dicken Kristallen führt, während bei zu geringer Konzentration zu kleine Kristalle oder Kristalle mit Defekten wie Löchern und Rissen entstehen.
4) auch geringe Verunreinigungen die Kristallisation beeinträchtigen können.
5) Das Lösungsmittel die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung bestimmter Kristallflächen beeinflussen kann [41].

Die verwendeten Quarzplatten (Suprasil II, Fläche 40 x 20 mm², Dicke 1 mm) waren nicht exakt planparallel. Bei jedem Zuchtversuch wurden vier bis fünf Quarzplattenpaare gleichzeitig unter gleichen Bedingungen angesetzt. Es zeigte sich, daß die Kristallisation stark von den individuellen Eigenschaften der Quarzplatten und vom genauen Klammerdruck abhängig war: sehr kleine Zwischenräume zwischen den Platten waren besonders günstig.

Nur von einem Teil der Komplexe konnten Kristalle so hoher Qualität erhalten werden, daß verläßliche, gut reproduzierbare Kristallspektren gemessen werden konnten. Die günstigen gefundenen Bedingungen für diese Substanzen sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Die Konzentrationsangaben stellen lediglich Anhaltspunkte für einen geeigneten Konzentrationsbereich dar. Die Ausbeute an guten Kristallen war gering, weil die Kristalle die genannten Anforderungen an die Abmessungen erfüllen mußten und außerdem keine Defekte im durchstrahlten Gebiet aufweisen durften.

Tab. 2.3: Günstige Zuchtbedingungen für Mikrokristalle. Die Konzentrationsangaben Konz. /(mol/l) sind als ungefähre Anhaltspunkte zu verstehen. Die Temperatur betrug 17 bis 20°C.

Substanz	Lösungsmittel	Konz.	Bemerkungen
$[HNEt_3]$ $[Sn(acac)Cl_4]$	CH_2Cl_2	0.010	für dünne Kristalle zur Messung der starken Absorption
	CH_2Cl_2, CH_3CN	0.015	für dickere Kristalle, Messung in Richtung senkrecht zur starken Absorption
$[Hpip]$ $[Sn(acac)Cl_4]$	CH_3CN	0.006	zur Messung der starken Absorption
$[HNEt_3]$ $[Sn(acac)Br_4]$	CH_2Cl_2, CH_3CN	0.014	für alle drei gemessenen Kristallrichtungen
$[HNEt_3]$ $[Sn(trop)Cl_4]$	Nitroethan	0.007	zur Messung der starken Absorption
$[HNEt_3]$ $[Sn(trop)Br_4]$	Nitroethan	0.006	zur Messung der starken Absorption
$Sb(acac)Cl_4$	CH_2Cl_2	0.006	für alle drei gemessenen
	Toluol	0.005	Kristallrichtungen

Die folgenden Verbindungen kristallisierten so schlecht, daß entweder gar keine oder nur grob qualitativ zuverlässige Spektren aufgenommen werden konnten:

B(acac)F_2: Von diesem niedrig schmelzenden Komplex (Schmp. 42 - 44°C) blieben aus CH_2Cl_2 und aus Essigester fast immer nur Tröpfchen auf den Quarzplatten zurück. Wenn Kristallisation stattfand, entstanden viele, dicht aneinandergewachsene, zu kleine Kristalle. B(acac)F_2 scheint stark zur Übersättigung zu neigen.

[NEt_4][Sn(acac)Cl_4]: Diese Verbindung ist zu schwer löslich. Aus CH_2Cl_2 fiel sie als feinstes Pulver aus. Sowohl aus CH_3CN als auch aus Nitrobenzol oder Dimethylformamid wurden nur zu kleine, nadelartige Kriställchen erhalten.

[NBu_4][Sn(acac)Cl_4]: Daß dieser Komplex nicht gut kristallisiert, zeigte sich schon bei der Darstellung. Versuche der Zucht von Mikrokristallen aus Essigester, CH_2Cl_2 oder CH_3CN lieferten in den meisten Fällen nur feinverteilte Tröpfchen. Die relativ besten Kristalle wurden aus CH_2Cl_2 erhalten. An wenigen Kristallen konnten Absorptionsspektren gemessen werden, die nur schwache Absorption und geringe Polarisation aufwiesen. Die Messungen wurden nicht weiter verfolgt.

Sb(trop)Cl_4: Wie die häufige Ausbildung von Dendriten zeigte, konnte die Wachstumsgeschwindigkeit in diesem Falle nicht genügend gesenkt werden. Auch aus CH_3CN in mit CH_3CN gesättigter Atmosphäre oder unter Abdichten der Quarzplattenpaare mit Teflonpaste gewachsene Kristalle waren nicht für die Aufnahme zuverlässiger Kristallspektren geeignet.

Sb(acac)Me_2Br_2: Leider erwiesen sich die Mikrokristalle von Sb(acac)Me_2Br_2 als nicht sehr stabil. Alle Kristalle geeigneter Abmessungen hatten Defekte, und die Anzahl der Löcher und Risse nahm auch in trockener Atmosphäre im Laufe der Zeit zu. Aus einigen Messungen an Kristallgebieten der minimal erforderlichen Fläche können grobe qualitative Aussagen abgeleitet werden. Die Zucht erfolgte am besten aus ca. 0.007 molarer CH_2Cl_2-Lösung, zum Teil in CH_2Cl_2-gesättigter Atmosphäre oder unter Abdichten der Plattenpaare, da meist sehr kleine Kristalle gebildet wurden.

2.4. Polarisationsmikroskopische Untersuchung der Kristalle

Alle angeführten Substanzen bilden optisch anisotrope Kristalle. Eine ausführliche Beschreibung der Methoden zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Kristallen gibt z.B. Wahlstrom [42].

Zur optischen Untersuchung der Kristalle diente ein Polarisationsmikroskop POS (Olympus) in orthoskopischer Einstellung. Die konoskopische Einstellung erwies sich bei den sehr dünnen Mikrokristallen als unzweckmäßig, da keine Interferenzbilder beobachtet werden konnten. Übersichtsbetrachtungen der Kristallzuchtergebnisse wurden bei 40-facher Vergrößerung durchgeführt (Objektiv x4, Okular x10), Längenmessungen bei 70-facher Vergrößerung (Objektiv x10, Okular x7 mit Skala), Messungen von Winkeln und Gangunterschieden bei 100-facher Vergrößerung (Objektiv x10, Okular x10 mit Fadenkreuz). Die Aperturblende wurde so weit wie möglich geschlossen. Als Lichtquelle diente eine Niedervolt-Beleuchtungseinrichtung LSP (Olympus).

Zunächst wurde das Auslöschungsverhalten der Kristalle geprüft: ein Einkristall muß einheitliche Auslöschung über das ganze Kristallgebiet zeigen. Wegen der empfindlicheren Farbunterschiede wurde eine Platte Rot 1. Ordnung zu Hilfe genommen. Die vom Gangunterschied und damit von der Kristalldicke abhängige, erzeugte Interferenzfarbe diente als Abschätzung der Eignung der Kristalle für Absorptionsmessungen.
Bei Kristallen, die lange gerade Kanten besaßen, wurde die Auslöschungsschiefe [42] festgestellt. Am Kristall gut ausgeprägte Winkel wurden bei den Substanzen mit bekannter Kristallstruktur ($[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$, $Sb(acac)Cl_4$, $Sb(acac)Me_2Br_2$, vgl. Kap. 3) bestimmt. Zur Winkelmessung wurden die Schenkel des Winkels nacheinander durch Drehen der Objektbühne mit einem der Fadenkreuzbalken zur Deckung gebracht, die Bühneneinstellungen konnten mit einem Nonius bis auf ein Zehntel Grad abgelesen werden. Um durch ungenaue Einstellung verursachte Fehler zu verringern, wurde jeder Winkel mehrmals gemessen. Sehr hilfreich auch für Winkelmessungen zwischen sich nicht schneidenden Kanten war ein x-y-Tisch Modell FMP (Olympus, Verstellbereich 40 x 40 mm, mit Noniusteilung).

Ein für die Spektroskopie vorausgewählter Kristall wurde sorgfältig auf Defekte geprüft. Der kleinste Durchmesser des geeignet erscheinenden Gebietes wurde gemessen, um die nötige Mindestgröße sicherzustellen. Dann wurde der Gangunterschied mit einem Berek-Kompensator bestimmt, wobei mehrere Messungen gemittelt wurden. Den verwendeten Berek-Kompensator (Olympus, Modell POM-CTP) beschrieb bereits Schmidt [43].

Ein ausgewählter Kristall wurde unter dem Polarisationsmikroskop auf dem Probenhalter so ausgerichtet, daß die Schwingungsrichtungen des elektrischen Lichtvektors im Kristall nach Einbau des Probenhalters ins Spektrometer mit den vom horizontal oder vertikal eingestellten Polarisator durchgelassenen Schwingungsrichtungen übereinstimmten. Der Probenhalter ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Er wurde im Spektrometer auf einen senkrecht zur optischen Achse frei verstellbaren Tisch geschraubt. Die Quarzplatten und somit die Kristallflächen wurden möglichst genau senkrecht zur optischen Achse ausgerichtet (vgl. Kap. 2.5).

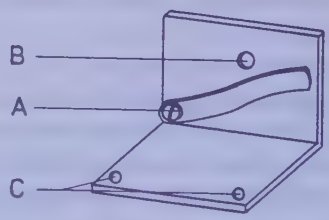

Abb. 2.1: Probenhalter aus Aluminium, geschwärzt. Das Quarzplattenpaar wird mit der um ihren Befestigungspunkt A drehbaren Stahlfeder angedrückt. Ein über die Bohrung B geschobener Kristall wird unter dem Polarisationsmikroskop durch Drehen der Quarzplatten ausgerichtet. Dann wird der Probenhalter durch die Bohrungen C auf den verstellbaren Tisch im Spektrometer aufgeschraubt.

Zu den beiden senkrecht aufeinander stehenden Schwingungsrichtungen des elektrischen Lichtvektors im Kristall gehören unterschiedliche Brechungsindizes. Bei Kenntnis der Doppelbrechung kann aus den Meßwerten der Gangunterschiede bei dünnen Kristallen die Schichtdicke berechnet werden.
Einen qualitativen Größenvergleich dieser Brechungsindizes erhält man leicht mit der Platte Rot 1. Ordnung. Quantitative Brechungsindexbestimmungen wurden nur bei $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ mit der Im-

mersionsmethode (Beobachtung der Becke-Linie) durchgeführt. Die kleinen Einkristalle wurden, wie in Kap. 3.1 angegeben, gezüchtet. Als monochromatische Lichtquelle diente eine Spektrallampe Natrium Na/10 (Spindler und Hoyer, Lichtstärke ca. 40 cd). Immersionsmedien waren Mischungen aus 1-Bromnaphthalin (n_D^{20} 1.6580) und Decalin (Mischung aus cis- und trans-Isomeren mit n_D^{20} 1.4782), beide mit CaH_2 absolutiert. Die Kristalle von $[HNEt_3]$-$[Sn(acac)Cl_4]$ wurden von beiden öligen Flüssigkeiten weder gelöst noch angegriffen, und wegen der sehr kleinen Dampfdrucke änderten die Immersionsmischungen ihren Brechungsindex während der Messung praktisch nicht. (Eine Mischung, die über Nacht offen stand, vergrößerte ihren Brechungsindex um 0.0009.) Um Feuchtigkeit auszuschließen, wurde das Mikroskop in einen Glove Bag aus Polyethylen gestellt, dessen Atmosphäre mit Sicapent getrocknet wurde. Die Brechungsindizes der Mischungen wurden an einem Abbe-Refraktometer der Firma Zeiss bestimmt.

2.5. Polarisierte Absorptionsspektren von Einkristallen

Zur Messung von Absorptiosspektren stand ein Cary 17 Spektralphotometer der Firma Varian zur Verfügung. Der serienmäßig eingebaute S20 Multiplier war durch einen Photomultiplier RCA 4832 mit GaAs-Photokathode ersetzt, welcher in einem großen Spektralbereich (250 - 850 nm) über gleichbleibend hohe Empfindlichkeit verfügt.

Zur spektroskopischen Untersuchung der Mikrokristalle wurde ein an den Cary 17 angepaßter Mikrospektrometer-Anbau entwickelt, welcher an die Stelle der herausnehmbaren Küvettenkammer gesetzt wurde. Die Komponenten der polarisationsmikroskopischen Anordnung wurden auf einer optischen Bank errichtet und in einen Kasten eingebaut, dessen Seitenwand zum Justieren von Kristallen herausgenommen werden konnte. Um Streulicht zu minimieren, wurde der Kasten mit schwarzem Velours ausgekleidet. In Abbildung 2.2 ist der optische Aufbau schematisch dargestellt. Den Strahlenverlauf im Spiegelobjektiv zeigt Abbildung 2.3.

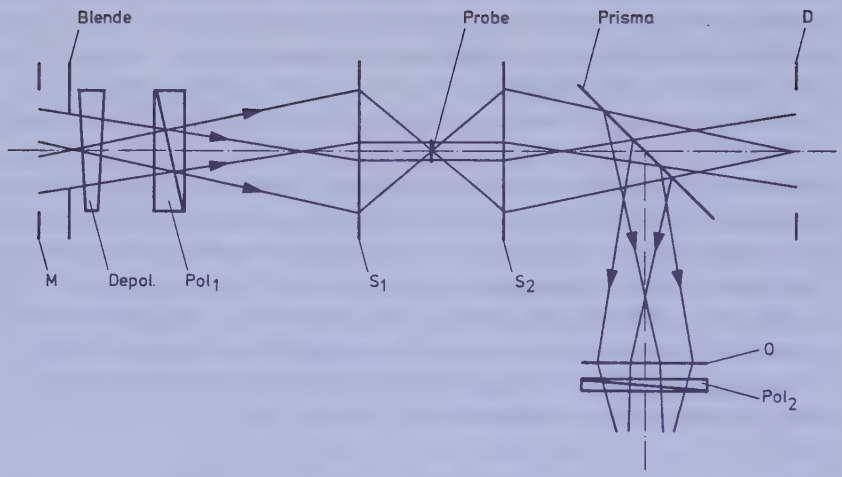

Abb. 2.2: Schematische Darstellung der in ein Cary 17 eingefügten polarisationsmikroskopischen Anordnung. Erläuterungen siehe Text. M: Monochromatoraustrittsspalt, Bl: Leuchtfeldblende, Depol: Depolarisator (Quarzkeil), Pol_1: Glan-Taylor Polarisator, S_1: Spiegelobjektiv, Kondensor, S_2: Spiegelobjektiv, Objektiv, Prisma: herausnehmbares Umlenkprisma, D: Detektoreintrittsspalt, O: Okular, Pol_2: Folienpolarisator.

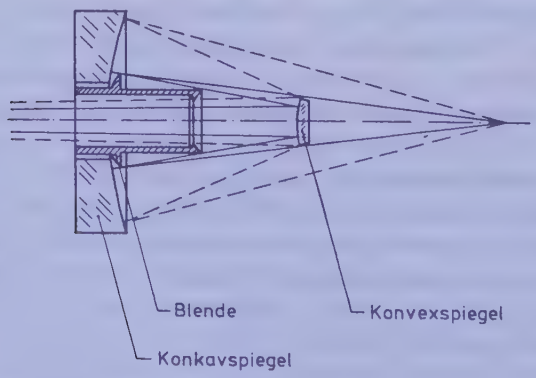

Abb. 2.3: Strahlenverlauf in einem Spiegelobjektiv.

Eine sehr einfache Mikroskop-Einrichtung für ein Cary 14 oder 17 Spektralphotometer beschrieben Ferguson und Orr [44]. Sie verwendeten zwei Spiegelobjektive (Beck, x15), die in den Küvettenraum eingebaut wurden. Als Leuchtfeldblende diente der Monochromatoraustrittsspalt, dessen Spalthöhe von Hand einstellbar ist (die Spaltbreite wird in Abhängigkeit von der Intensität des Vergleichsstrahls geregelt). Mit Kristallen einer minimalen Oberflächengröße von 0.1 mm^2 konnten stark polarisierte Absorptionsspektren gemessen werden. Aufwendigere Polarisations-Spektralphotometer für Messungen an kleinen Einkristallen beschrieben Morys (Köhlersche Beleuchtung) und Yersin und Gliemann (kritische Beleuchtung) [45, 46]. Das Meßgebiet des Kristalles wurde in beiden Fällen durch eine variabel einstellbare Leuchtfeldblende begrenzt, welche in die Objektebene abgebildet wurde. Zur Justierung des Kristalles dienten ein einschwenkbarer Spiegel und ein Hilfsmikroskop.

Bei der in Abbildung 2.2 dargestellten Anordnung liegt eine geringfügige Abweichung von der kritischen Beleuchtung vor: Monochromatoraustrittsspalt und Bild der Lichtquelle im Spalt werden abweichend von der kritischen Beleuchtung nicht genau in die Objektebene abgebildet. Sie sind bei der Justierung des Kristalles unscharf zu erkennen, während die dicht hinter dem Austrittsspalt angebrachte Leuchtfeldblende scharf (verkleinert) auf den Kristall abgebildet wird.

Da die Messungen über einen großen Wellenlängenbereich im VIS/UV bis etwa 230 nm durchgeführt wurden und die Justierung mit sichtbarem Licht erfolgte (Grün wegen der größten Empfindlichkeit des menschlichen Auges), durften praktisch keine chromatischen Aberrationen auftreten. Aus diesem Grund wurden Spiegelobjektive gewählt, die hervorragende Abbildungseigenschaften besitzen (Ealing, Spiegel mit Aluminium beschichtet, fünfzehnfache Vergrößerung, Brennweite 13.0 mm, numerische Apertur 0.28, Sehfeld im Objekt 1.2 mm, zentrale Verdeckung 17.5%, Arbeitsabstand ca. 24.0 mm, nutzbarer Wellenlängenbereich VUV bis 20 μ). Mit diesen Objektiven traten nur sehr kleine Polarisationsfehler in den Kristallspektren auf, vgl. Kap. 4.3.

Da das Licht den Monochromator teilweise polarisiert verläßt,

wurde hinter der Leuchtfeldblende ein Depolarisator (Quarzkeil Typ Hanle, wirksam für Wellenlängen zwischen 180 und 3000 nm) aufgestellt. Dahinter, an die Stelle des kleinsten Lichtbündelquerschnitts, (das über einen Hohlspiegel den Monochromator verlassende Licht ist schwach konvergent) wurde der Polarisator Pol_1 angebracht (Spindler und Hoyer, Calcit-Prismenpolarisator mit Luftspalt, Durchlässigkeitsgrenze 214 nm, nutzbarer öffnungswinkel 8.8° bei 361 nm, Strahlabweichung 0°5', Auslöschungsverhältnis 10^{-4}). Die öffnung des hinter dem Polarisator stehenden Kondensors wurde bei den gegebenen Beleuchtungsverhältnissen optimal ausgeleuchtet. Kondensor und Objektiv waren symmetrisch angeordnet. Das Objektiv S_2 bildete Objekt und Leuchtfeldblende auf den Detektoreintrittsspalt ab.

In den Strahlengang hinter dem Objektiv S_2 konnte ein Umlenkprisma mit Tubus und Okular eingebracht werden, um den Kristall bei angemessener Vergrößerung zu betrachten und genau zu justieren. Mit einem Okular x15 war eine sehr feine Justierung möglich.

Der Probenhalter wurde auf einen in Richtungen senkrecht zur optischen Achse frei verstellbaren Tisch geschraubt. Durch Bewegung des Tisches wurde der Kristall in den Strahlengang gebracht. Wegen der großen Empfindlichkeit der Schärfe bezüglich Verrückungen erfolgte die Feineinstellung der Spiegelobjektive an den zugehörigen Halterungen mit Feingewinde zur Präzisionseinstellung der Brennpunkte. Um das Auffinden eines Kristalles im Spektrometer zu erleichtern, wurden am Polarisationsmikroskop Skizzen angefertigt. Es erwies sich trotzdem als sehr schwierig, die besonders dünnen Kristalle überhaupt zu sehen. Schon unter dem Polarisationsmikroskop waren die schwachen Interferenzfarben schlecht zu sehen, und beim Justieren mußten die hauchdünn erscheinenden Begrenzungslinien erkannt werden. Zur Erleichterung dieser Aufgabe wurde der Polarisator um 45° gegenüber einer der Schwingungsrichtungen des elektrischen Lichtvektors im Kristall gedreht und vor dem Okular ein kleiner Analysator in 135°-Stellung befestigt, so daß der ausgerichtete Kristall "hell" auf dunklem Grund erschien.

Mit der Leuchtfeldblende konnte das Kristallgebiet zur Aufnahme der Spektren variabel begrenzt werden. Es war darauf zu achten, daß die Kristallgrenzflächen nicht überstrahlt wurden und daß in

dem Meßgebiet keine Defekte lagen, die als Streuzentren wirkten. Durch die Stellung des Polarisators zwischen Blende und Kondensor war die genaue Lage des Ausleuchtungsgebietes ein wenig von der Polarisatorstellung abhängig, so daß bei einer Änderung der Polarisatorstellung nachjustiert werden mußte.

Die recht geringe Größe der brauchbaren Kristallflächen (im günstigsten, seltenen Fall ca. 0.5 mm Durchmesser, meistens 0.2 bis 0.3 mm, minimal 0.1 mm) zwang zu einer kleinen Blendenöffnung und damit zu beträchtlichen Lichtverlusten. Der Durchmesser der kleinsten Blendenöffnung betrug 1.2 mm. Die verfügbare Lichtintensität wurde ausschließlich durch die Größe der Kristallfläche bestimmt. Ein Vorteil der kleinen Blendenöffnung lag in den dadurch günstigeren Polarisationsverhältnissen: je mehr die Richtung der Wellennormalen des Lichts vom senkrechten Auftreffen auf die Grenzfläche Luft/Kristall entfernt ist, desto größer werden die Abweichungen der zugehörigen Schwingungsrichtungen des elektrischen Lichtvektors im Kristall von der durch den Polarisator ausgezeichneten Richtung, vgl. Kap. 5.5. Bei kleineren Winkeln sind diese Abweichungen zu vernachlässigen.

Im Vergleichsstrahl des Cary 17 befanden sich nur ein zweiter Polarisator zur Unterdrückung der im UV ansteigenden Absorption der Calcit-Prismen und ein Abschwächer. Da die Spaltbreite des Cary über die Lichtintensität des Vergleichsstrahls geregelt wird, konnte über die Stellung des Abschwächers die Spaltbreite reguliert werden. Typische Spaltbreiten waren 0.8 bis 1.0 mm bei 350 nm entsprechend einer spektralen Bandbreite von rund 2 nm.
Da die Charakteristik der in den Probenstrahl eingefügten optischen Bauteile durch Abschwächer und Polarisator im Vergleichsstrahl nicht genügend kompensiert wurde, mußte zu jedem Kristallspektrum die Untergrundabsorption aufgenommen werden. Nachdem die beiden senkrecht zueinander polarisierten Kristallspektren gemessen waren, wurde der Kristall durch Verschieben des Objekttisches aus dem Strahlengang entfernt, und bei sonst völlig unveränderter optischer Anordnung der durch optische Bauteile und Quarzplattenpaar erzeugte Untergrund bei beiden Polarisatorstellungen aufgenommen. Zur Auswertung mußte von jedem Kristallspektrum der zugehörige Untergrund abgezogen werden.

Messungen an einem Kristall waren sehr gut reproduzierbar. Auch nach längerer Zeit und mehreren Messungen blieb der Kristall völlig unverändert.

In einigen Fällen machten sich Interferenzen störend bemerkbar, welche bei exakt planparallelen Quarzplattengebieten entstanden (Müller'sche Streifen). Die mit der Beziehung $n \cdot d = 1/(2 \cdot \Delta\tilde{\nu})$ aus den Interferenzmaxima erhaltene Dicke der Luftschicht zwischen den Quarzplatten betrug im Mittel ca. 6 μ (in der Regel zwischen 3 und 9 μ). Diese Interferenzen konnten dadurch beseitigt werden, daß die Quarzplatten in einen kleinen Winkel zueinander gebracht wurden. Leider wurden dabei manchmal Kristalle beschädigt.
Da Interferenzen an planparallelen Kristallplatten bei den sehr dünnen Kristallen nicht beobachtet wurden, konnte die Schichtdicke der Mikrokristalle nicht auf diesem Wege bestimmt werden.

3. Kristallstrukturen

3.1. $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$

Einkristalle wurden aus einer CH_2Cl_2-Lösung gezüchtet, die vorsichtig mit Ether überschichtet wurde, so daß der Ether nur langsam in die Dichlormethan-Phase hineindiffundierte.

Die Kristallstruktur von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ wurde im Institut für Anorganische und Strukturchemie II der Universität Düsseldorf von Herrn Lutz Korte bestimmt. Im folgenden sind die Ergebnisse zusammengestellt.

$[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, in der Raumgruppe Pnma (D_{2h}^{16}). Die Gitterkonstanten sind:
$a = 1119.9(1)$ pm, $b = 1223.5(1)$ pm, $c = 1382.0(1)$ pm,
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$.
Die R-Werte lauten $R = 0.049$ und $R_w = 0.070$. In jeder Elementarzelle liegen vier Moleküle. Die berechnete Dichte beträgt 1.620 g/cm³, die mit der Schwebemethode in einer Mischung aus CCl_4 und CBr_4 bestimmte 1.620(5) g/cm³. Zinn und das mittlere Kohlenstoffatom des Acetylacetonatrings (C(13), Abb. 3.1) besetzen spezielle, vierzählige Wyckoffsche c-Lagen mit Spiegelsymmetrie. Das Stickstoffatom sowie das endständige Kohlenstoffatom einer der Ethylgruppen des Kations nehmen ebenfalls c-Lagen ein. Bei den Kationen wurde eine Disorder der an den Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome festgestellt, die zwei verschiedene durch die Symmetrie erlaubte Lagen einnehmen können. Da keine spezifischen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kationen und Anionen gefunden wurden, sind für die Interpretation der Absorptionsspektren nur die Anionen interessant. Abbildung 3.1 zeigt ein Anion. Bindungslängen sind in der Abbildung eingetragen, Bindungswinkel in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Das Anion hat ungefähr C_{2v}-Symmetrie. Der Chelatring ist nahezu planar. Der "bite" (Abstand O-O') beträgt 286.6 pm.
Wie die Bindungswinkel zeigen, ist das Zentralion verzerrt oktaedrisch von Ligandenatomen umgeben. Die Achse Cl(2)-Sn-Cl(3) ist

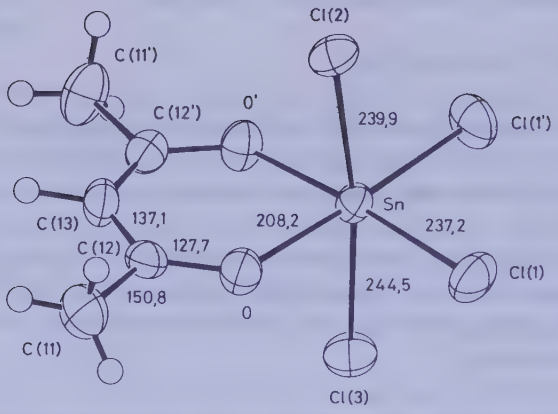

Abb. 3.1: Das Molekülion (Acetylacetonato)tetrachlorostannat(IV) mit Bindungslängen in pm zwischen Nichtwasserstoffatomen. Die geschätzten Standardabweichungen betragen für die Bindungen, an denen Zinn beteiligt ist, 0.2 bis 0.3 pm, für die übrigen Bindungen 0.5 bis 0.9 pm. Die Lagen der Wasserstoffatome ergaben sich aus einer Differenz-Fouriersynthese.
Die mit einem Strich gekennzeichneten Atome gehören nicht zur asymmetrischen Einheit und werden durch Spiegelung an der durch Sn, Cl(2), Cl(3) und C(13) verlaufenden Spiegelebene erzeugt. Die Ellipsoide repräsentieren Flächen 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.
Die Koordinatenachsen x, y, z des Moleküls, das näherungsweise C_{2v}-Symmetrie hat, verlaufen parallel zu den Vektoren Cl(2)-Cl(3) (x), O-O' (y) und Sn-C(13) (z) (vgl. auch Abb. 5.1).

auf den Chelatring zu verbogen (Winkel 172.29(5)°). Eine solche Biegung wird auch bei $Sb(acac)Cl_4$ gefunden, vgl. Kap. 3.2.
Die Bindungslängen Sn-Cl(2) und Sn-Cl(3) sind mit 233.9 und 244.5 pm wesentlich größer als der Abstand Sn-Cl(1) (237.2 pm). Der Mittelwert 238.2 pm liegt deutlich niedriger als die bei $[NH_4]_2[SnCl_6]$ bzw. bei $[NMe_4]_2[SnCl_6]$ gefundenen Werte von 242.1(2) pm bzw. 242.4(3) pm [47, 48], jedoch höher als der von Miller und Schlemper [49] für $Sn(acac)_2Cl_2$ angegebene Sn-Cl Abstand 234.5(1) pm. Die Sn-O Bindungslänge 208.2(2) pm liegt näher bei der für

Tab. 3.1: Bindungswinkel in Grad, geschätzte Standardabweichungen in Klammern.

Cl(1)-Sn-Cl(1')	97.25(5)	O-C(12)-C(13)	125.8(4)
Cl(1)-Sn-Cl(2)	92.85(5)	O-C(12)-C(11)	114.2(5)
Cl(1)-Sn-Cl(3)	92.25(5)	C(11)-C(12)-C(13)	120.0(5)
Cl(2)-Sn-Cl(3)	172.29(5)	C(12)-C(13)-C(12')	127.1(5)
Cl(1)-Sn-O	87.8(1)	O-Sn-O'	87.2(1)
Cl(2)-Sn-O	87.7(1)	Sn-O-C(12)	126.8(3)
Cl(3)-Sn-O	86.8(1)		
Cl(1)-Sn-O'	174.9(1)		

$Sn(acac)_2Cl_2$ angegebenen von 205.8(7) pm [49] als bei der von $Sn(acac)_2Me_2$ mit 219(1) pm [50].
Die Bindungslängen und -winkel des Acetylacetonatringes entsprechen denen anderer Acetylacetonatkomplexe [51].

Abbildung 3.2 zeigt die Einheitszelle im Stereoplot, wobei der Übersichtlichkeit wegen von den Kationen lediglich die Stickstoffatome eingezeichnet sind. Die Abbildungen 3.3 und 3.4 stellen Projektionen der Elementarzelle auf die (010) und (100)-Ebenen dar, welche die Lagen der Molekülachsen der Komplexe relativ zu den kristallographischen Achsen veranschaulichen. Die für die Interpretation der Spektren entscheidenden Winkel zwischen Molekülachsen und kristallographischen Achsen ergeben sich zu:
Winkel(xa) = Winkel(zc) = 35.7°,
Winkel(yb) = 0°.
Der Wert 35.7° wurde durch Mittelung der Winkel zwischen Verbindungslinie Cl(2)-Cl(3) und a-Achse (34.4°) und zwischen Verbindungslinie Sn-C(13) und c-Achse (37.0°) erhalten. Die Differenz dieser beiden Winkel ergibt sich daraus, daß das Anion nicht genau C_{2v}-Symmetrie, sondern auf der speziellen Lage im Kristall streng nur C_s-Symmetrie besitzt. Im allgemeinen können jedoch bei geringfügigen Verzerrungen für die Elektronenanregungsspektren die Symmetrieauswahlregeln der höheren Symmetrie angewendet werden (vgl. Kap. 5.1).

Um zu überprüfen, ob die Mikrokristalle dieselbe Kristallstruktur

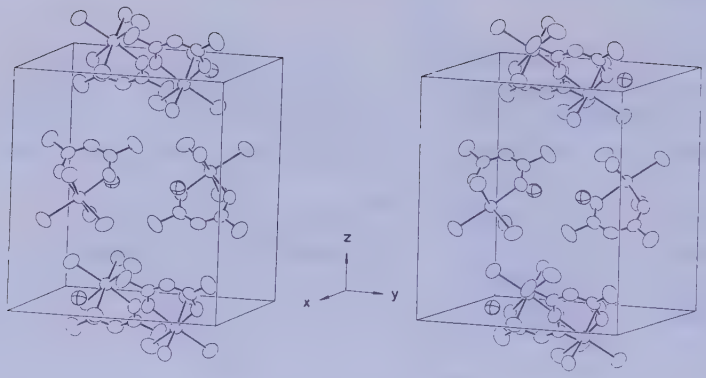

Abb. 3.2: Stereoplot der Elementarzelle von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$. Von den Kationen sind nur die Stickstoffatome eingezeichnet.

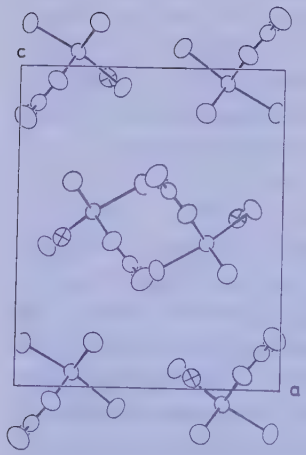

Abb. 3.3: Projektion der EZ auf die (010)-Ebene

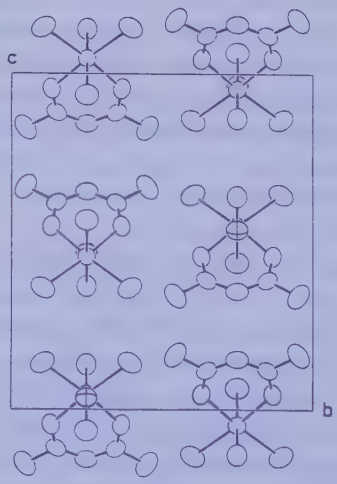

Abb. 3.4: Projektion der EZ auf die (100)-Ebene

besitzen, wurde ein Pulverdiagramm von Mikrokristallmaterial aufgenommen. Es ist identisch mit dem Pulverdiagramm des zur Strukturanalyse benutzten Materials.

Die aus den optischen und spektroskopischen Untersuchungen gewonnene Vermutung, daß $[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$ zum analogen Chlorokomplex isotyp ist, konnte durch Pulverdiagramme bestätigt werden. Die nach Indizierung der Linien mit neun Reflexen durch eine Ausgleichsrechnung erhaltenen Gitterkonstanten für den Bromokomplex lauten:
$a = 1171(4)$ pm, $b = 1271(5)$ pm, $c = 1402(6)$ pm,
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$.
Daraus wird eine Dichte von 2.03 g/cm³ berechnet, mit einem Pyknometer bestimmt wurde 1.99 g/cm³.
Auch die Verbindung $[Hpip][Sn(acac)Cl_4]$ könnte nach ihrem Pulverdiagramm zu $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ isotyp sein.

3.2. $Sb(acac)Cl_4$

Einkristalle wurden aus einer Toluol/Hexan-Lösung durch sehr langsames Abkühlen erhalten.

Die Kristallstruktur wurde im Institut für anorganische und Strukturchemie II der Universität Düsseldorf von Frau Marianne Beimel bestimmt [52]. Kristalle von $Sb(acac)Cl_4$ gehören zum orthorhombischen Kristallsystem, Raumgruppe $C222_1$ (D_2^5). Die Kristallklasse 222 ist eine der 15 Kristallklassen, deren Symmetrie das Auftreten von optischer Aktivität erlaubt. Die Gitterkonstanten sind:
$a = 1602.6(2)$ pm, $b = 621.5(0)$ pm, $c = 1152.2(1)$ pm,
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$.
Die mit vier Molekülen je Einheitszelle berechnete Dichte beträgt 2.099 g/cm³. Die experimentelle Dichtebestimmung machte Schwierigkeiten wegen der zu guten Löslichkeit von $Sb(acac)Cl_4$ in den meisten Lösungsmitteln. Mit einer Mischung aus Hexachlorethan, CCl_4 und 1,3-Dibrompropan wurde nach der Schwebemethode ein Wert von 2.06(5) g/cm³ bestimmt.
Antimon und das mittlere Kohlenstoffatom des Acetylacetonatrings (C(3), Abb. 3.5) besetzen spezielle Lagen mit C_2-Symmetrie der

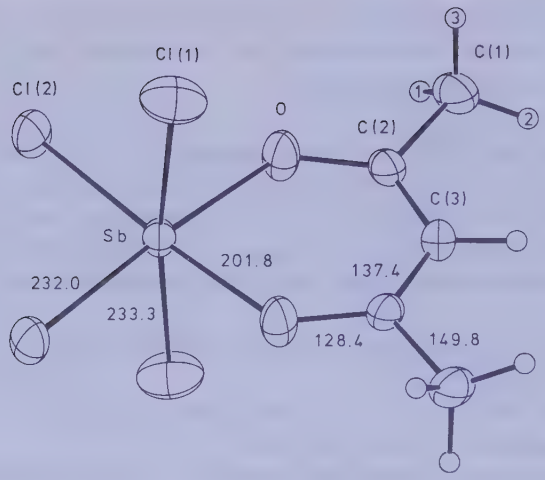

Abb. 3.5: Das Molekül (Acetylacetonato)tetrachloroantimon(V) mit Bindungslängen in pm zwischen Nichtwasserstoffatomen. Geschätzte Standardabweichungen für Bindungen zum Antimon betragen 0.2 bis 0.4 pm, für die übrigen Bindungen 0.6 bis 1.0 pm. Die nicht beschrifteten, im Text mit einem Strich gekennzeichneten Atome gehören nicht zur asymmetrischen Einheit und werden durch Drehung um die durch Sb und C(3) verlaufende C_2-Achse erzeugt. Die Wasserstoffatome wurden bis auf H(11) konstruiert. Die Ellipsoide repräsentieren Flächen 25%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Die Koordinatenachsen des Moleküls verlaufen parallel zu den Vektoren Cl(1)-Cl(1') (x), O'-O (y) und Sb-C(13) (z).

Wyckoffschen Bezeichnung a (vierzählig). Die zweizählige Drehachse verläuft durch Sb und C(3). Ein Molekül ist in Abbildung 3.5 dargestellt, wo auch Bindungslängen eingetragen sind. Bindungswinkel werden in Tab. 3.2 angegeben.

Auch dieser Komplex hat nicht genau C_{2v}-Symmetrie, sondern nur die von der speziellen Lage geforderte C_2-Symmetrie. Jedoch ist wiederum damit zu rechnen, daß bei den Spektren mit Erfolg die Symmetrieauswahlregeln von C_{2v} angewendet werden können.

Wie beim Zinnkomplex ist der Chelatring nahezu planar. Wieder ist das Zentralion verzerrt oktaedrisch von Ligandenatomen umgeben.

Tab. 3.2: Bindungswinkel in Grad, geschätzte Standardabweichungen in Klammern.

Cl(1)-Sb-Cl(1')	172.57(8)	O-C(2)-C(1)	114.6(5)
Cl(1)-Sb-Cl(2)	91.51(7)	O-C(2)-C(3)	125.2(4)
Cl(1)-Sb-Cl(1')	93.46(7)	C(1)-C(2)-C(3)	120.3(5)
Cl(2)-Sb-Cl(2')	96.24(6)	C(2)-C(3)-C(2')	126.1(4)
Cl(1)-Sb-O	87.1(1)	O-Sb-O'	88.5(2)
Cl(1)-Sb-O'	87.6(1)	Sb-O-C(2)	127.6(4)
Cl(2)-Sb-O	87.7(1)		
Cl(2)-Sb-O'	176.0(1)		

Die auf den Chelatring zu gebogene Achse Cl(1)-Cl(1') hat einen Winkel von 172.57(8)°, welcher dem beim Zinnkomplex gefundenen sehr ähnlich ist. Vergleichbare Ergebnisse lieferten Strukturbestimmungen von $Sb(acac)MeCl_3$, $Sb(acac)Me_2Br_2$ und $Sb(acac)Ph_2Cl_2$ [53].
Die Bindungslängen Sb-Cl(1) (233.3(2) pm) und Sb-Cl(2) (232.0(2) pm) unterscheiden sich wesentlich weniger als die verschiedenen Sn-Cl Abstände bei $[Sn(acac)Cl_4]^-$. In beiden Fällen sind die M-Cl Bindungen in Nähe der Ringebene die kürzeren. Die gefundenen Sb-Cl Abstände sind geringfügig länger als die von verschiedenen $SbCl_5$-Addukten mit 231 bis 232 pm [54, 55, 56]. $Sb(acac)MeCl_3$ weist mit 236.4 pm einen größeren Sb-Cl Abstand auf [53].
Die mittlere Sb-O Bindungslänge beträgt 201.8(4) pm und ist deutlich geringer als bei $Sb(acac)MeCl_3$ (205.9(7) pm), $Sb(acac)Me_2Br_2$ (212.7(15) pm), und $Sb(acac)Ph_2Cl_2$ (212(1) pm), und wenig größer als bei Sb_2O_5 (199.2(3) pm) [57]. Der "bite" (Abstand O-O') wird zu 281.4 pm berechnet. Die Geometrie des Acetylacetonatringes zeigt keine ungewöhnlichen Merkmale.
Die intermolekularen Abstände sind nicht besonders kurz.

Ein Stereoplot der Elementarzelle wird in Abbildung 3.6 gezeigt. Die Winkel zwischen den kristallographischen Achsen und den Koordinatenachsen der Komplexe sind in den Projektionen der Elementarzelle auf die (010) bzw. auf die (100)-Ebene gut zu erkennen. Bei $Sb(acac)Cl_4$ fällt die z-Achse des Moleküls mit der kristallographischen a-Achse zusammen. Durch Mitteln der spitzen Winkel

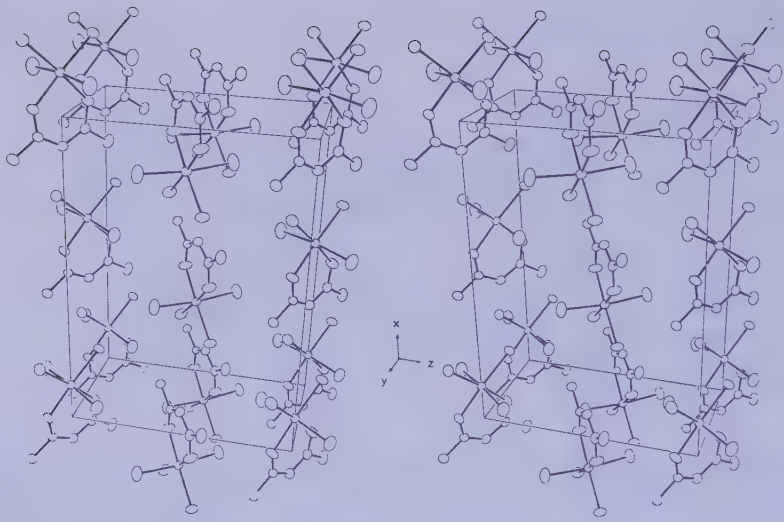

Abb. 3.6: Stereoplot der Elementarzelle von $Sb(acac)Cl_4$.

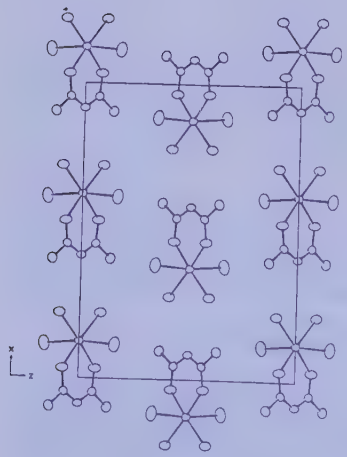

Abb. 3.7: Projektion der EZ auf die (010)-Ebene

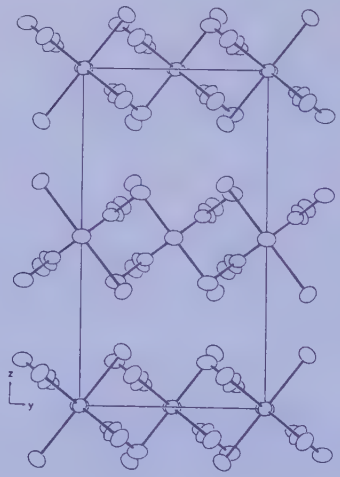

Abb. 3.8: Projektion der EZ auf die (100)-Ebene

zwischen Verbindungslinie Cl(1)-Cl(1') und c-Achse (37.3°) sowie zwischen Verbindungslinie O-O' und b-Achse (37.7°) erhält man Winkel(xc) = Winkel(yb) = 37.5°. $Sb(acac)Cl_4$ weicht weniger von der C_{2v}-Symmetrie ab als $[Sn(acac)Cl_4]^-$.

3.3. $Sb(acac)Me_2Br_2$

Die Struktur von $Sb(acac)Me_2Br_2$ wurde von Kasai et al. [53, 58] veröffentlicht. Die monoklinen Kristalle gehören zur Raumgruppe $P2_1/m$ (C_{2h}^2), mit Z = 2, berechneter Dichte 2.20 g/cm³ und gefundener Dichte 2.21 g/cm³. Die Gitterkonstanten sind:
a = 924.7 pm, b = 769.5 pm, c = 910.4 pm,
$\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 106.94°$.
Die Moleküle nehmen eine spezielle, zweizählige Lage mit Spiegelsymmetrie der Wyckoffschen Bezeichnung e ein: in der Spiegelebene liegen Antimon, der Acetylacetonatring und die beiden Bromatome. Die Spiegelebene ist die kristallographische (010)-Ebene, und die y-Richtung im Molekül (Vektor O(1)-O(2)) ist nahezu parallel zur kristallographischen c-Achse (Winkel 0.65°), die x-Richtung (Vektor C(11)-C(11')) parallel zur b-Achse.

Die Sb-Br Bindungslängen betragen 261.0(3) pm und 260.3(3) pm und sind größer als bei $SbBr_3$ (252(3) pm) [59]. Der Abstand Sb-C(Me) liegt mit 214.4(2) pm im Rahmen der für sechsfach koordinierte Antimonverbindungen typischen Werte. Die Sb-O Bindungen (210.4(14) und 215.0(15) pm) sind deutlich länger als bei $Sb(acac)Cl_4$ (vgl. Kap. 3.2.). Der "bite" (Abstand O(1)-O(2)) beträgt 292.1 pm.

4. Meßergebnisse

4.1. Absorptionsspektren in Lösung

Wichtige Daten der Absorptionsspektren in Lösung sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die Genauigkeit der Festlegung des Maximums der breiten Absorptionsbanden beträgt etwa 0.5 nm (höchstens 50 cm^{-1}). Standardabweichungen der Extinktionswerte liegen bei durchschnittlich drei Prozent der angegebenen Werte.
Zur Veranschaulichung sind einige der Spektren abgebildet (Abbildungen 4.1 bis 4.5, Extinktionen auf eins normiert).

Tab. 4.1: Bandenlagen $\tilde{\nu}_o$ /cm^{-1} und Extinktionskoeffizienten ε_o / (10^4 l $mol^{-1}cm^{-1}$) der Lösungsspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.

Substanz	Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_o$	ε_o
Na(acac)	ethanol. NaOH pH11	34000	2.00
B(acac)F_2	CH_2Cl_2	34600	1.51
		33900 sh	1.34
	CH_3CN	34700	1.46
		34000 sh	1.27
[$HNEt_3$][Sn(acac)Cl_4]	CH_2Cl_2	32400	1.15
	CH_3CN	32500	1.12
[Hpip][Sn(acac)Cl_4]	CH_2Cl_2	32400	1.14
	CH_3CN	32500	1.11
[NEt_4][Sn(acac)Cl_4]	CH_2Cl_2	32400	1.17
	CH_3CN	32500	1.13
[NBu_4][Sn(acac)Cl_4]	CH_2Cl_2	32400	1.17
	CH_3CN	32500	1.13

Tab. 4.1: Fortsetzung

Substanz	Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_o$	ε_o
$[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$	CH_2Cl_2	32100	1.04
		39100	0.84
	CH_3CN	32100	1.00
		39300	0.81
$Sb(acac)Cl_4]$	CH_2Cl_2	32000	0.93
		41900	0.78
	CH_3CN	32050	0.91
		42200	0.72
$Sb(acac)Me_2Br_2$	CH_2Cl_2	32100	0.74
		42400	0.56
$[HNEt_3][Sn(trop)Cl_4]$	CH_2Cl_2	26150	0.64
		31000	1.38
		41500	2.97
	CH_3CN	26250	0.59
		31050	1.34
		41600	2.90
$[HNEt_3][Sn(trop)Br_4]$	CH_2Cl_2	26050	0.54
		30750	1.31
		41000	2.94
	CH_3CN	26000	0.52
		30750	1.31
		41750	2.91
$Sb(trop)Cl_4$	CH_2Cl_2	27650	0.46
		30300	0.66
		31700	1.00
		39550	4.14
		40350	3.95
	CH_3CN	28200	0.45
		30550	0.68
		32050	0.95
		40000	4.28
		40650	4.01

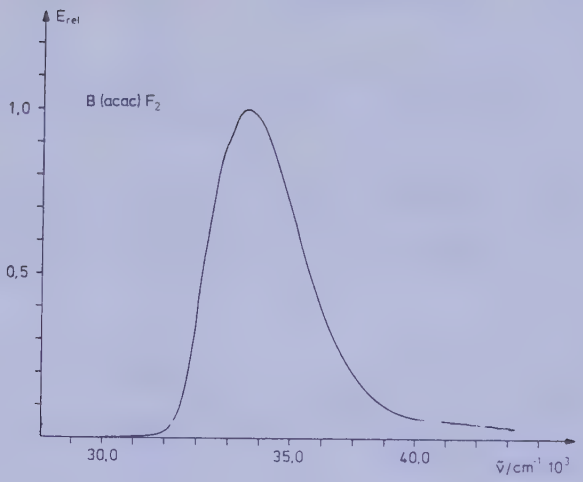

Abb. 4.1: Absorptionsspektrum von $B(acac)F_2$ in CH_2Cl_2

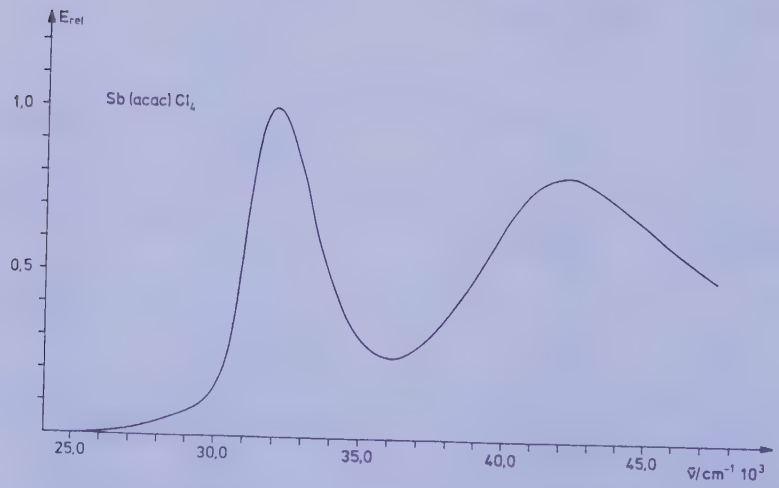

Abb. 4.2: Absorptionsspektrum von $Sb(acac)Cl_4$ in CH_3CN

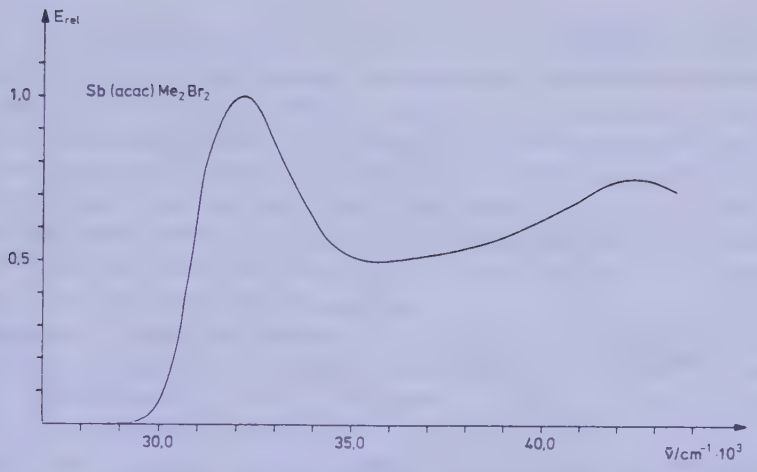

Abb. 4.3: Absorptionsspektrum von $Sb(acac)Me_2Br_2$ in CH_2Cl_2

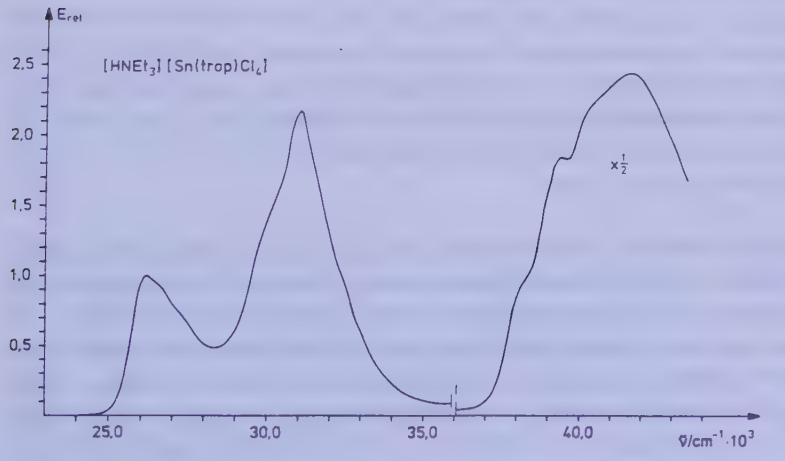

Abb. 4.4: Absorptionsspektrum von $[HNEt_3][Sn(trop)Cl_4]$ in CH_2Cl_2

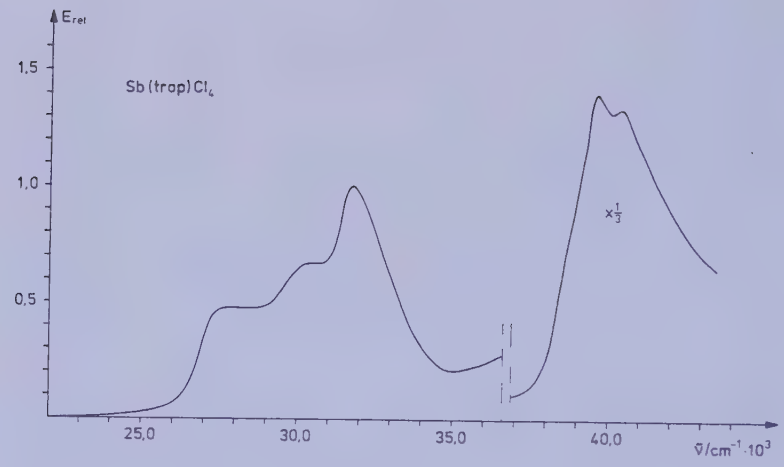

Abb. 4.5: Absorptionsspektrum von Sb(trop)Cl_4 in CH_2Cl_2

Sb(acac)Me_2Br_2 ist die empfindlichste der untersuchten Substanzen. Hierfür mußte CH_2Cl_2 kurz vor Gebrauch mit $LiAlH_4$ unter Stickstoff getrocknet worden sein. Wenn genügend trockene Lösungsmittel verwendet wurden, traten keine Veränderungen der Spektren im Laufe der Zeit auf.

Beobachtete Lösungsmitteleffekte sind meistens sehr gering. Die größten Verschiebungen von Bandenlagen treten bei Sb(acac)Cl_4, $[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$ und den analogen Tropolonaten auf. Die gemessenen Extinktionskoeffizienten liegen meist in CH_2Cl_2 geringfügig höher als in CH_3CN.

Die Acetylacetonate zeigen wesentlich einfachere Spektren als die Tropolonate. Bei allen Acetylacetonaten erscheint eine intensive, breite Bande mit einem Maximum zwischen 32000 und 34700 cm^{-1}. Die Halbwertsbreiten dieser Bande betragen bei Na(acac) 3800, bei B(acac)F_2 3500, bei den $[Sn(acac)Cl_4]^-$-Salzen 3000, bei Sb(acac)Cl_4 ca. 3100 und bei Sb(acac)Me_2Br_2 weniger als 3800 cm^{-1}.
In den Spektren von Na(acac), B(acac)F_2 und den $[Sn(acac)Cl_4]^-$-Salzen ist dies die einzige Absorptionsbande. $[HNEt_3]$-$[Sn(acac)Br_4]$ weist zusätzlich eine noch breitere Bande bei 39200

cm^{-1} auf, $Sb(acac)Cl_4$ hat ein zweites Absorptionsmaximum bei 42000 cm^{-1}, $Sb(acac)Me_2Br_2$ bei 42400 cm^{-1}.

Die Tropolonate zeigen in drei deutlich getrennten Wellenlängenbereichen mehr oder weniger strukturierte Absorptionsbanden. Bei niedrigster Energie (26000 bis 28000 cm^{-1}) erscheint das schwächste Absorptionsmaximum, im Bereich von 30800 bis 32100 cm^{-1} ein rund doppelt so intensives, und zwischen 39500 und 41500 cm^{-1} das intensivste Maximum. Bei $[HNEt_3][Sn(trop)Cl_4]$, wo die Übergänge am wenigsten überlappen, können Halbwertsbreiten von ca. 2000 cm^{-1} für die Bande bei 26150 cm^{-1} und ca. 2500 cm^{-1} für diejenige bei 31000 cm^{-1} abgeschätzt werden.
Gegenüber $[HNEt_3][Sn(trop)Cl_4]$ kommt beim analogen Bromid noch im Bereich ab ca. 28000, besonders um 36000 cm^{-1}, eine schwächere, breite Absorption hinzu. $Sb(trop)Cl_4$ zeigt Überlagerungen mit weiteren Banden im Gebiet von ca. 28000 bis 32000 cm^{-1} und eine deutliche Verschiebung der langwelligen Banden zu höherer, der kurzwelligsten Bande zu niedrigerer Energie.

4.2. Optische Eigenschaften der Kristalle

Alle untersuchten Substanzen bilden optisch anisotrope Kristalle. Die Auslöschungsschiefe kann Informationen über das Kristallsystem liefern [42]. Sind die Gitterkonstanten bekannt, können bei Kristallen mit gut ausgeprägten Kanten und Winkeln die Richtungen der Schwingung des elektrischen Lichtvektors im Kristall bestimmt werden (wenn die gemessenen Winkel eindeutige Rückschlüsse erlauben).

$[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ bildet zwei verschiedene Kristallplattenebenen aus, in der Häufigkeit abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Beide zeigen relativ starke Doppelbrechung und normale Interferenzfarben. Die Auslöschung ist gerade bezüglich derjenigen Kanten, welche in der Regel am besten ausgeprägt sind und häufig Schenkel von rechten Winkeln darstellen. Dies spricht für ein orthorhombisches Kristallsystem, wie es auch röntgenographisch gefunden wurde. Winkelmessungen ergaben, daß aus CH_2Cl_2 am häufigsten die (001)-Ebene (gemessen 42.4(2)°, berechnet 42.47°), und aus CH_3CN auch oft die (100)-Ebene (gemessen 48.5(3)° und

36.8(4)°, berechnet 48.48° und 36.98°) ausgebildet wird.

Die Spektren zeigen eine völlig in b-Richtung polarisierte starke Absorption. Der Kristall weist in Richtung der b-Achse den größten Brechungsindex auf, in Richtung der c-Achse den kleinsten, und entlang der a-Achse einen mittleren, der jedoch näher beim kleinsten Brechungsindex liegt. Mit der Immersionsmethode wurden als größter und als kleinster Brechungsindex 1.631 und 1.564 bestimmt, mit einer Unsicherheit von höchstens 3 auf der letzten Stelle. Dies entspricht einer Doppelbrechung ($n_b - n_c$) von 0.067.

Von Kristallen, deren Absorptionsspektren aufgenommen wurden, erzeugte Gangunterschiede wurden mit dem Berek-Kompensator gemessen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergab sich ein guter linearer Zusammenhang zwischen Gangunterschied und Extinktion bis zu Extinktionswerten von etwa 2.0. Dies ist zu erwarten, wenn sowohl Gangunterschied als auch Extinktion der Schichtdicke proportional sind. Es gilt für den Gangunterschied R /nm

(4.1) $$R = |n_i - n_j| \cdot d$$

wobei d /nm für die Kristalldicke steht und $|n_i - n_j|$ für die Doppelbrechung.
Der Gangunterschied R verhält sich bei Kristallen mit (001)-Fläche zur Extinktion E im Absorptionsmaximum bei 31900 cm^{-1} (vgl. Kap. 4.3) wie 7.3 zu 1, bei Kristallen mit (100)-Ebene wie 9.0 zu 1. Die Unsicherheit der Gangunterschiedsmessung beträgt ca. 1 nm [43].
Aus Gangunterschied und für die (100)-Ebene bestimmter Doppelbrechung ($n_b - n_c$) kann nach (4.1) die zugehörige Kristalldicke berechnet werden. Einem Gangunterschied von 9.0 nm, der zu einer Extinktion im Absorptionsmaximum von 1.0 gehört, entspricht demnach eine Dicke von näherungsweise 130 nm , welche durch etwa 120 in [100]-Richtung übereinandergeschichtete Einheitszellen erreicht wird. Berücksichtigt man die erwähnten Unsicherheiten der Meßergebnisse, so muß jedenfalls die Größenordnung der Schichtdicke als gesichert gelten. Sie stimmt auch überein mit einer Abschätzung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, welche eine Dicke von etwa 90 nm für E = 1.0 liefert, wenn man ε ausgehend von den Lösungsspektren einsetzt. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß

das Lambert-Beersche Gesetz über einen derartig großen Konzentrationsbereich und ungeachtet des drastischen Wechsels des Mediums streng gültig bleibt.
Aus dem Meßwert von R/E läßt sich für Kristalle mit (001)-Fläche die Doppelbrechung ($n_b - n_a$) zu ungefähr 0.05 abschätzen.

[HNEt$_3$][Sn(acac)Br$_4$] ist dem isotypen Chlorokomplex in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Auch hier werden zwei verschiedene Kristallflächen ausgebildet, die gerade Auslöschung zeigen. Ebenfalls treten häufig rechte Winkel auf. Die aus den Pulverdiagrammen gewonnenen Gitterkonstanten ermöglichen es, gemessene und berechnete Winkel zu vergleichen und zu einer Indizierung der Flächen zu gelangen. Auch hier wachsen (001)-Ebene (gemessen 42.4(5)°, berechnet 42.7°) und (100)-Ebene (gemessen 36.2(5)°, berechnet 36.3°). Wieder weist die b-Richtung den größten Brechungsindex und die stärkste, polarisierte Absorption auf. Die Stärke der Doppelbrechung unterscheidet sich kaum von der des Chlorokomplexes.

[Hpip][Sn(acac)Cl$_4$] gleicht dem analogen Triethylammoniumsalz. Auch hier wird in einer Kristallrichtung die intensive, völlig polarisierte Absorptionsbande gemessen. Das Piperidiniumsalz könnte eine sehr ähnliche Kristallstruktur wie das Triethylammoniumsalz haben.

Sb(acac)Cl$_4$ bildet zwei verschiedene Kristallflächen aus, die sich im Gegensatz zu den vorher angeführten Fällen schon anhand der Interferenzfarbe unterscheiden lassen. Während die eine Fläche normale Interferenzfarben erzeugt (bei genügend dünnen Kristallen grau zwischen gekreuzten Polarisatoren), haben die Interferenzfarben der anderen Fläche eine gelbbraune Tönung. Anomale Interferenzfarben entstehen, wenn die Doppelbrechung der Kristalle beträchtlich wellenlängenabhängig ist.

Die Kristalle bilden sehr häufig rechteckige Formen aus und zeigen gerade Auslöschung. Aus Winkelmessungen folgt, daß die (100)-Ebene (gemessen 28.5(6)°, berechnet 28.34°) und die (010)-Ebene (gemessen 36.0(5)°, berechnet 35.71°) entstanden sind.

Bei einer maximalen Extinktion von 1.0 im Absorptionsmaximum der c-Richtung (bei 31200 cm^{-1}, vgl. Tab.4.2) wurden als Gangunterschiede 2.2 nm (bc-Ebene) bzw. 2.3 nm (ac-Ebene) gemessen. Diese beiden Gangunterschiede müssen wegen einer maximalen Meßgenauigkeit von 0.5 nm in diesem Meßbereich als praktisch nicht unterscheidbar betrachtet werden.
Die Doppelbrechung ist deutlich schwächer als bei den $[Sn(acac)X_4]^{--}$-Komplexen. Messungen der Brechungsindizes mit der Immersionsmethode scheiterten daran, daß die Verbindung zu gut löslich ist. Eine Abschätzung mit dem Lambert-Beerschen Gesetz ergibt, daß die Kristalle von $Sb(acac)Cl_4$ bei einer maximalen Extinktion von 1.0 im Absorptionsmaximum der c-Richtung etwa 1.7 mal so dick sind wie Kristalle von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ bei gleich starker maximaler Absorption. Da der erzeugte Gangunterschied beim Zinnkomplex ca. viermal so groß ist wie beim Antimonkomplex, beträgt die maximale Doppelbrechung beim Antimonkomplex schätzungsweise ein Siebtel von der des Zinnkomplexes, d.h. ungefähr 0.01.

$Sb(acac)Me_2Br_2$ wächst leider nur in sehr kleinen Kristallen, deren Qualität sich zudem bei der Aufbewahrung verschlechtert. Es gehört zum monoklinen Kristallsystem und zeigt entsprechendes Auslöschungsverhalten. Winkelmessungen ergeben, daß die (100)-Fläche ausgebildet wird (gemessen 49.8(6)°, berechnet 49.79°). Rechte Winkel kommen seltener vor. Die Auslöschung erfolgt parallel zur b- bzw. c-Richtung. Die Spektren sind wie erwartet stark polarisiert. Der Gangunterschied bei maximaler Extinktion in c-Richtung gleich 1.0 beträgt ca. 12 nm.

$[HNEt_3][Sn(trop)Cl_4]$ und $[HNEt_3][Sn(trop)Br_4]$ haben bisher nicht bekannte Kristallstrukturen. Aus CH_3CN und aus Nitroethan bildeten beide Verbindungen stets dieselbe Kristallfläche aus, wie die Absorptionsmessungen zeigten. Es fand gerade Auslöschung statt. Die Komplexe kristallisieren also entweder im orthorhombischen Kristallsystem oder im monoklinen, wobei dann die (100)- oder die (001)-Ebene entstanden sein müßte.

Der Gangunterschied beträgt ca. 16 nm bei einer Extinktion von 1.0 für das Maximum des energieärmsten, auch hier völlig polarisierten Übergangs. Beachtet man das Verhältnis der in Lösung be-

stimmten Extinktionskoeffizienten von Tropolonaten und analogen Acetylacetonaten, und setzt eine ähnliche Konzentration im Kristall voraus, so ergibt sich eine Doppelbrechung ähnlich der der Acetylacetonatkomplexe.

4.3. Polarisierte Absorptionsspektren der Einkristalle

Bandenlagen, relative Extinktionen und Polarisationsrichtungen der Absorptionsspektren der Einkristalle sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die Abbildungen 4.6 bis 4.11 zeigen alle in der Tabelle aufgeführten Spektren bis auf das von $Sb(acac)Me_2Br_2$, weil in diesem Fall wegen der schlecht wachsenden, wenig stabilen Kristalle keine zuverlässigen Bandenformen gemessen werden konnten. Bei den anderen Spektren können die Maxima der schmaleren Banden auf 100 cm^{-1} genau angegeben werden, die der breiteren Banden auf etwa 200 cm^{-1} genau. Die Spektren sind sehr gut reproduzierbar. Für das Verhältnis zweier Extinktionswerte einer Substanz bei verschiedenen Wellenlängen ergeben sich Standardabweichungen von durchschnittlich etwa 4% bei gleicher Polarisationsrichtung und etwa 6% bei verschiedener Polarisationsrichtung (höhere Abweichung bedingt durch das Nachjustieren nach Wechsel der Polarisatorstellung).

Fehler der Absorptionsmessung werden verursacht durch:
1) Streulicht von Kristalldefekten, welche aufgrund ihrer sehr geringen Größe unter dem Polarisationsmikroskop und beim Justieren nicht gesehen wurden.
2) kleine Fehler bei der Ausrichtung des Kristalles nach seinen Auslöschungsrichtungen.
3) nicht genau senkrecht zur optischen Achse des Spektrometers justierte Kristallfläche.
4) Ungenauigkeit durch Subtraktion eines Untergrundes, welcher an einer anderen Stelle des Quarzplattenpaares gemessen werden mußte (andere Brechungsverhältnisse).
5) eventuell im Kristall oder auf den Quarzplatten noch vorhandene Verunreinigungen.
Prinzipielle Polarisationsfehler ergeben sich daraus, daß zur Messung kein wirklich paralleles Licht verwendet werden kann, und daß geringe Depolarisation bei den Reflexionen im Spiegelobjektiv

erfolgt. Wie gemessene Extinktionsverhältnisse zeigen, sind diese Fehler jedoch recht klein, vgl. z.B. unten angegebene Extinktionsverhältnisse bei den $[Sn(acac)Cl_4]^-$-Komplexen.

Tab. 4.2: Bandenlagen $\tilde{\nu}_o$ /$10^3 cm^{-1}$ und relative Extinktionen E_{rel} der polarisierten Absorptionsspektren von Einkristallen.

Die Extinktionen wurden auf das erste intensive Absorptionsmaximum der betreffenden Substanz normiert. Lagen von Schultern wurden visuell abgeschätzt. Polarisationsrichtungen sind, soweit bekannt, mit den Richtungen der kristallographischen Achsen a, b, c bezeichnet, andernfalls mit 1 (parallel zur stärksten Absorption) und 2 (senkrecht dazu). Die Anteile längs der Molekülachsen polarisierter Extinktion sind in der letzten Spalte aufgeführt. Erklärungen vgl. Text.

Substanz	Richtung	$\tilde{\nu}_o$	E_{rel}	Anteile E_{rel}
$[HNEt_3]$	b	31.9	1.00	E(y)
$[Sn(acac)Cl_4]$		32.6 sh	0.90	
	a	ca. 37.5 sh	0.025[1]	0.66 E(x) + 0.34 E(z)
	c	ca. 37.5 sh	0.025[1]	0.34 E(x) + 0.66 E(z)
[Hpip]	1	31.9	1.00	E(y)
$[Sn(acac)Cl_4]$		32.6 sh	0.90	
	2	----	----[2]	
$[HNEt_3]$	b	31.5	1.00	E(y)
$[Sn(acac)Br_4]$		32.3 sh	0.89	
		39.9	0.28	
	a	36.2	0.19	q E(x) + r E(z)[3]
		42.7	0.24	
	c	ca. 36.5 sh	0.17	r E(x) + q E(z)[3]
		40.8	0.28	

Tab. 4.2: Fortsetzung.

Substanz	Richtung	$\tilde{\nu}_o$	E_{Mol}	Anteile E_{Mol}
$Sb(acac)Cl_4$	a	ca. 28.5 sh	0.04	E(z)
		32.1	0.37	
		41.5	0.59	
	b	ca. 32.0 sh	1.02	0.63 E(y) + 0.37 E(x)
		32.5	1.05	
		41.4	0.63	
	c	ca. 29.0 sh	0.08	0.37 E(y) + 0.63 E(x)
		31.2	1.00	
		42.2	0.52	
$Sb(acac)Me_2Br_2$	c	ca. 32.2	1.00[4]	E(y)
	b	ca. 43.0	0.23[4]	E(x)
$[HNEt_3]$	1	26.3	1.00	E(y)[5]
$[Sn(trop)Cl_4]$		26.8 sh	0.86	
		38.6	1.39	
		39.3	1.41	
	2	ca. 30.0 sh	0.17	Anteile E(x) und E(z)
		32.0	0.36	
$[HNEt_3]$	1	26.0	1.00	E(y)[5]
$[Sn(trop)Br_4]$		ca. 26.5 sh	0.82	
		ca. 38.0 sh	1.43	
		38.6	1.49	
	2	ca. 29.8 sh	0.26	Anteile E(x) und E(z)
		31.4	0.42	
		ca. 44.5	0.99	

[1] gemessen an Kristallen, die ungefähr zehnmal so dick waren wie die zur Messung des b-Spektrums verwendeten; zum UV weiter ansteigende Absorption.

[2] ab etwa 35000 cm^{-1} sehr langsam ansteigende Absorption, nicht an dicken Kristallen gemessen.
[3] $q = \cos^2 w$, $r = \sin^2 w$, w : Winkel zwischen x- und a-Achse, vgl. Text.
[4] ungenau.
[5] Zuordnung vgl. Kap. 6.1.

Messungen an vielen Kristallen verschiedener Dicken ergaben, daß eine dem Lambert-Beerschen Gesetz entsprechende Proportionalität zwischen Kristalldicke (welche zu dem gemessenen Gangunterschied proportional ist) und Extinktion bestand. Dieser Zusammenhang war erfüllt, wenn die Extinktion defektloser Kristalle einen von der Kristallflächengröße abhängigen Maximalwert nicht überschritt: Bei Kristallen mit dem mindestens erforderlichen Durchmesser von etwa 0.1 mm durfte die Extinktion den Betrag eins nicht wesentlich überschreiten, während bei Kristallen mit ca. 0.3 mm Durchmesser auch noch Extinktionen von ungefähr zwei im Rahmen der Meßgenauigkeit proportional zum Gangunterschied waren. Unter diesen Bedingungen war auch die Form der Spektren von der Kristalldicke unabhängig.

Alle Kristallspektren zeigen eine starke Polarisation. Bei den Kristallen bekannter Struktur können Kristallspektren, deren Absorptionsrichtungen im Kristall bestimmt wurden, in Spektren umgerechnet werden, welche einer Polarisationsrichtung x, y oder z des Moleküls (Punktgruppe C_{2v}) entsprechen. Bedingung hierfür ist, daß die Wechselwirkung zwischen den Komplexen im Kristall in guter Näherung vernachlässigbar ist und die Kristalle nicht zu stark absorbieren.

[HNEt$_3$][Sn(acac)Cl$_4$]: Hier konnten polarisierte Spektren in Richtung der drei kristallographischen Achsen a, b und c aufgenommen werden (Abb. 4.6).
Die sehr intensive Absorption um 31900 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von 2900 cm^{-1} ist nahezu vollständig in b-Richtung, d.h. parallel zur y-Achse des Komplexions, polarisiert, und hat eine asymmetrische Bandenform mit einer leichten Schulter auf der Seite höherer Energie. In a- und c-Richtung absorbieren die Kristalle sehr wenig, es ist nur ein geringer Absorptionsanstieg zum

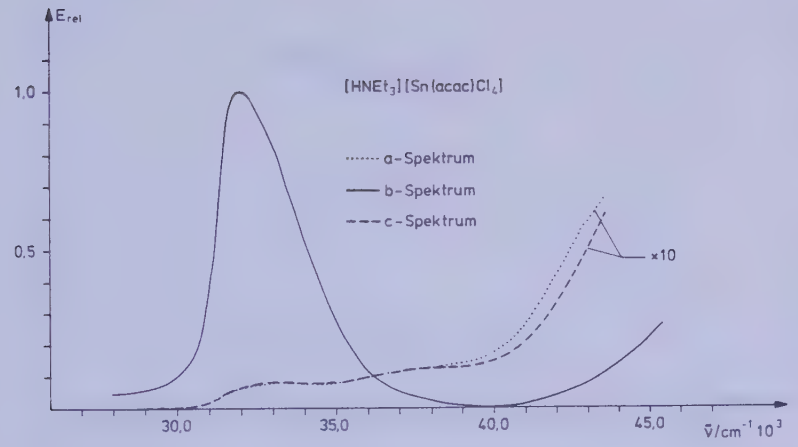

Abb. 4.6: Kristallspektren von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ in Richtungen der kristallographischen Achsen a, b und c. Die relativen Extinktionen der a- und c-Spektren sind mit dem Faktor zehn multipliziert.

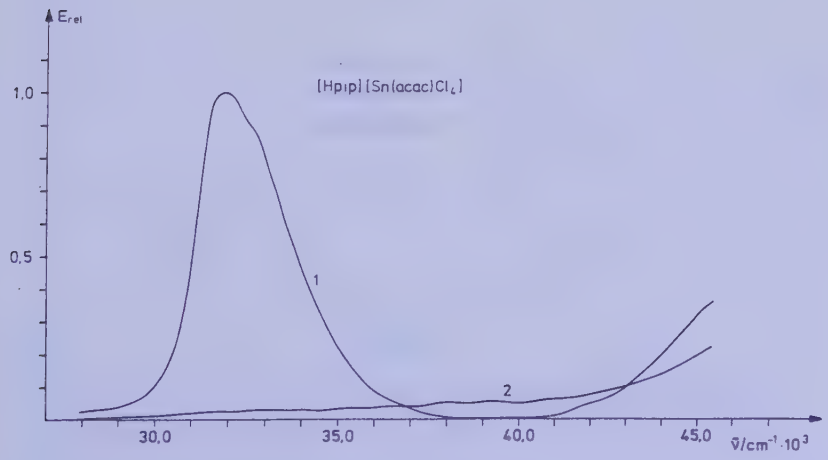

Abb. 4.7: Kristallspektren von $[Hpip][Sn(acac)Cl_4]$. 1: Richtung der stärksten Absorption, y im Molekül. 2: senkrecht zu 1.

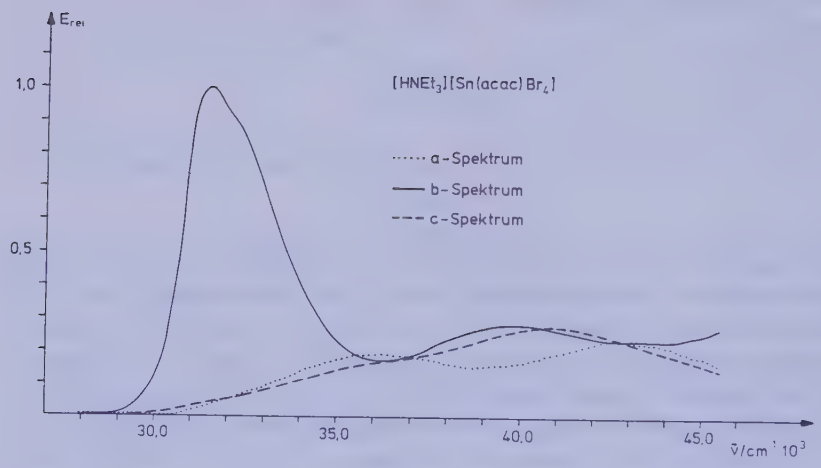

Abb. 4.8: Kristallspektren von $[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$ in Richtungen der kristallographischen Achsen a, b und c.

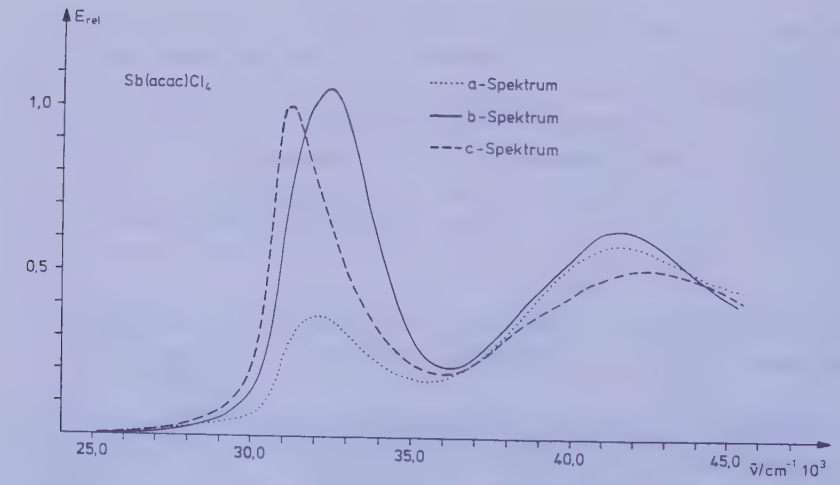

Abb. 4.9: Kristallspektren von $Sb(acac)Cl_4$ in Richtungen der kristallographischen Achsen a, b und c.

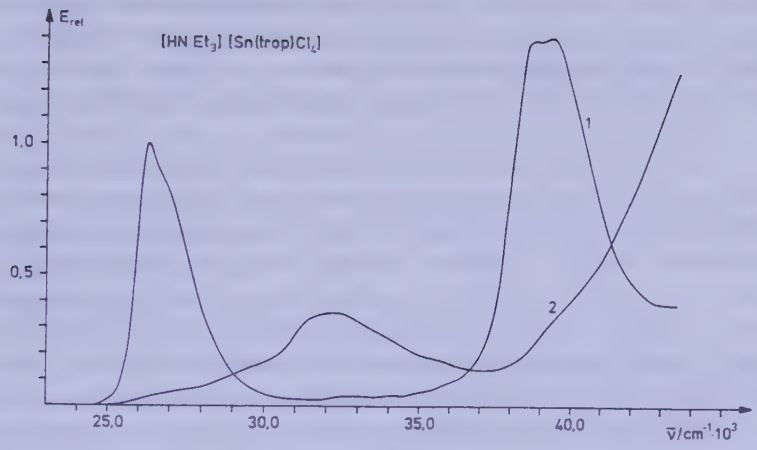

Abb. 4.10: Kristallspektren von $[HNEt_3][Sn(trop)Cl_4]$. 1: Richtung der stärksten Absorption, y im Molekül. 2: senkrecht zu 1.

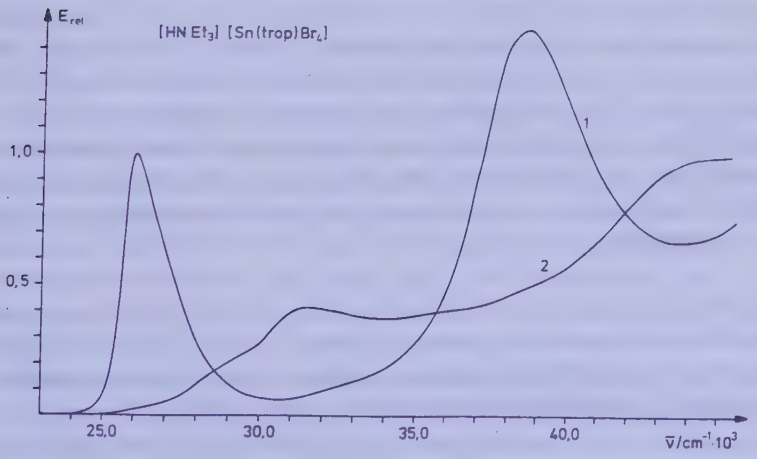

Abb. 4.11: Kristallspektren von $[HNEt_3][Sn(trop)Br_4]$. 1: Richtung der stärksten Absorption, y im Molekül. 2: senkrecht zu 1.

ferneren UV hin festzustellen. Das Extinktionsverhältnis bei 31900 cm^{-1} E(b) : E(a) bzw. E(b) : E(c) beträgt annähernd 50 : 1 und dürfte dem Polarisationsfehler der Messungen entsprechen. An dickeren Kristallen (Schichtdicke rund 1 μ) kann im a- und c-Spektrum eine Schulter im Absorptionsanstieg festgestellt werden.

Von der vollständigen Strukturbestimmung her ist bekannt, daß die x(z)-Achse des Moleküls mit der kristallographischen a(c)-Achse einen Winkel w von 35.7° bildet. Daraus folgt die Intensitätsverteilung

$$E(a) = \cos^2 w\, E(x) + \sin^2 w\, E(z) \text{ und}$$
$$E(c) = \sin^2 w\, E(x) + \cos^2 w\, E(z) \qquad (4.2)$$
$$\text{mit } \cos^2 w = 0.66,\ \sin^2 w = 0.34.$$

Die berechneten x- und z-Spektren sind in Kapitel 6 abgebildet.

In Abbildung 4.6 fällt am b-Spektrum auf, daß die Subtraktion des gemessenen Untergrundes keine vollständige, genaue Untergrundkorrektur gewährleistet: die Bereiche bei 28000 cm^{-1} und bei 40000 cm^{-1}, in denen der Kristall nicht absorbiert, zeigen nach Abzug des Untergrundes nicht beide die Extinktion Null. Die Brechungsverhältnisse ändern sich durch Entfernen des Kristalles aus dem Strahlengang. Bei allen anderen Komplexen geht die Absorption im UV nicht wieder auf Null zurück, so daß dort Fehler der Untergrundmessung nicht bestimmbar sind. Zur einheitlichen Behandlung und wegen der geringfügigen Beeinflussung der Ergebnisse bei $[Sn(acac)Cl_4]^-$ wurde keine weitere, rechnerische Untergrundkorrektur vorgenommen.

[Hpip][Sn(acac)Cl_4]: Auch hier wurde eine einzige, völlig polarisierte Absorptionsbande gemessen (Abb. 4.7). Die Bandenform stimmt mit der des Triethylammoniumsalzes fast völlig überein. Spezifische Kationeneinflüsse können nicht festgestellt werden.

[$HNEt_3$][Sn(acac)Br_4]: Diese Verbindung ist isomorph zum analogen Chlorid, und mit den aus Pulverdiagrammen berechneten Gitterkonstanten konnte auch hier eine Zuordnung der Polarisationsrichtungen im Kristall getroffen werden.

Das b-Spektrum zeigt neben der intensiven, gegenüber den Lösungsspektren rotverschobenen Absorption (31500 cm^{-1}, Halbwertsbreite 3000 cm^{-1}) noch eine schwächere, breitere Bande bei 39900 cm^{-1} (vgl. Abb. 4.8). a- und c-Spektren bestehen jeweils aus sich überlagernden, breiten Absorptionen um 36200 und 42700 cm^{-1} (a) bzw. 36500 (sh) und 40800 cm^{-1} (c). Wegen der Isomorphie besteht dieselbe Beziehung zwischen den Extinktionen in a/c- und in x/z-Richtung wie beim Chlorid. Allerdings ist jetzt der Winkel w nicht bekannt.

Sb(acac)Cl_4: Auch bei dieser Verbindung mit bekannter Kristallstruktur, die ebenfalls zum orthorhombischen Kristallsystem gehört, konnten Spektren in Richtungen der drei kristallographischen Achsen aufgenommen werden. Die a-Richtung entspricht der z-Richtung im Molekül. Der Winkel zwischen x- und c- bzw. y- und b-Achse beträgt 37.5° und führt zu der in Tab. 4.2 angegebenen Intensitätsverteilung. Das recht einfach aussehende Lösungsspektrum (Abb. 4.2) besteht offensichtlich aus einer Reihe von Übergängen, die energetisch nahe benachbart, jedoch oft verschieden polarisiert sind. Die Kristallspektren sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die berechneten x- und y-Spektren sind in Kapitel 6 abgebildet.

Die intensivsten Banden der Kristallspektren liegen bei 32500 cm^{-1} (b-polarisiert, Halbwertsbreite 3200 cm^{-1}) und bei 31200 cm^{-1} (c-polarisiert, Halbwertsbreite 2500 cm^{-1}). In diesem Energiebereich zeigt das a-Spektrum eine vergleichsweise schwache Absorption (32100 cm^{-1}, Halbwertsbreite schätzungsweise 3500 cm^{-1}). a- und c-Spektren weisen unterhalb 30000 cm^{-1} eine Schulter sehr geringer Intensität auf. Maxima mittlerer, sehr breiter Absorptionen befinden sich bei 41500 cm^{-1} (a), 41400 cm^{-1} (b) und 42200 cm^{-1} (c).

Sb(acac)Me_2Br_2: Aufgrund der günstigen Ausrichtung der Moleküle im Kristall entsprechen hier b- und c-Spektrum des Kristalls x- bzw. y-Spektrum des Moleküls. Leider konnte nur das qualitative Ergebnis erhalten werden, daß eine in y-Richtung polarisierte sehr intensive Absorption bei ca. 32200 cm^{-1} vorhanden ist, und eine in x-Richtung polarisierte, deutlich schwächere und breitere Absorption bei ungefähr 43000 cm^{-1}.

[HNEt$_3$][Sn(trop)Cl$_4$] und [HNEt$_3$][Sn(trop)Br$_4$]: Die Kristalle beider Komplexe zeigen ein völlig analoges Verhalten und sind mit großer Wahrscheinlichkeit isomorph. Sie bildeten bei allen Kristallisationsversuchen immer dieselbe Kristallfläche aus. In der Auslöschungsrichtung mit dem größeren Brechungsindex fand starke, gut aufgelöste Absorption statt, während senkrecht dazu ein wenig intensives, recht wenig strukturiertes Spektrum gemessen wurde (Abb. 4.10 und 4.11). Erstere Spektren sollen hier mit 1 bezeichnet werden, letztere mit 2.
Die 1-Spektren bestehen aus zwei gut getrennten Absorptionsbereichen. Bei 26300 cm^{-1} (Chlorid) bzw. 26000 cm^{-1} (Bromid) liegt eine relativ schmale Bande (Halbwertsbreite 1800 cm^{-1}) mit einer Schulter bei kürzeren Wellenlängen. Die zweite Absorption ist beim Chlorid leicht strukturiert (39000 cm^{-1}, Halbwertsbreite 3800 cm^{-1}), und beim Bromid wesentlich breiter und unstrukturiert (38600 cm^{-1}, Halbwertsbreite schätzungsweise 5000 cm^{-1}). Die in Lösung intensive Bande um 31000 cm^{-1} tritt auch im 2-Spektrum nicht hervor. Sie könnte dort an der Bande um 32000 cm^{-1} beteiligt sein. Im Vergleich zum Chlorid kommen beim Bromid weitere breite Absorptionen im 1-Spektrum ungefähr um 36000 cm^{-1}, im 2-Spektrum um 38000 cm^{-1}, und in beiden Spektren jenseits von 40000 cm^{-1} hinzu, ohne daß dadurch neue Maxima ausgeprägt würden.

Die vollständige Information liegt bei den Substanzen vor, bei denen Kristallspektren in drei senkrecht zueinander stehenden Raumrichtungen gemessen werden konnten. In diesen Fällen kann man einerseits die in gleicher Kristallrichtung an verschiedenen Kristallflächen gemessenen Spektren miteinander vergleichen, und andererseits die Summe der Kristallspektren mit den Lösungsspektren.

Bei [HNEt$_3$][Sn(acac)Cl$_4$] stimmen die an (001)- und an (100)-Kristallflächen aufgenommenen b-Spektren sehr gut überein.
Die c-Spektren der (100)- und (010)-Ebenen von Sb(acac)Cl$_4$, deren langwelliges Absorptionsmaximum jeweils auf eins normiert wurde, fallen im Bereich der starken Absorption gut zusammen. Bei Wellenzahlen größer 34000 cm^{-1} zeigt das an der (010)-Fläche bestimmte Spektrum eine etwas stärkere Absorption - die relative Extinktion ist im Mittel etwa 0.04 größer -, und oberhalb 43000 cm^{-1} nimmt die Abweichung weiter zu, vermutlich bedingt durch

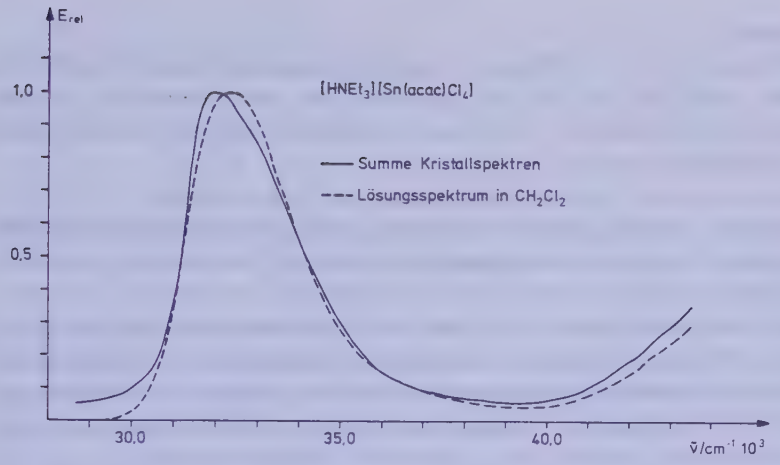

Abb. 4.12: Vergleich der Summe der a-, b- und c-Kristallspektren von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ (durchgezogene Linie) mit dem Lösungsspektrum in CH_2Cl_2 (gestrichelt).

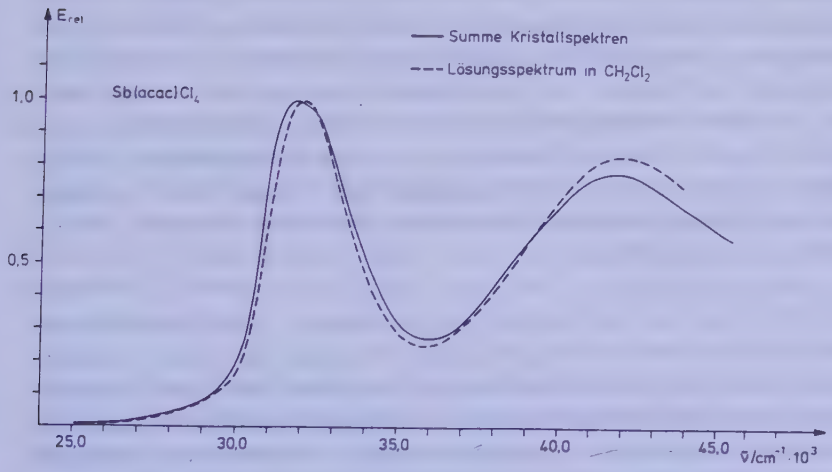

Abb. 4.13: Vergleich der Summe der a-, b- und c-Kristallspektren von $Sb(acac)Cl_4$ (durchgezogene Linie) mit dem Lösungsspektrum in CH_2Cl_2 (gestrichelt).

Streuung.
Die b-Spektren von $[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$ können nicht verglichen werden, weil sie nur an den (001)-Flächen genau gemessen wurden, während die c-Spektren an dickeren Kristallen mit (100)-Fläche aufgenommen wurden.

Zum Vergleich der Summe der Kristallspektren mit den Lösungsspektren wurden beide an der Stelle maximaler Extinktion auf eins normiert.
Wie in den Abbildungen 4.12 und 4.13 für $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ und $Sb(acac)Cl_4$ zu sehen ist, stimmen die Summen der Kristallspektren sehr gut mit den Lösungsspektren in CH_2Cl_2 überein. In CH_3CN sind die Absorptionsbanden demgegenüber etwas blauverschoben. Bei beiden Substanzen steigt die intensive Absorptionsbande auf der langwelligen Seite in der Summe der Kristallspektren steiler an als im Lösungsspektrum, und das Maximum ist rotverschoben, während die kurzwelligen Bandenflanken wieder fast zusammenfallen.
Bei $[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$ kann das Intensitätsverhältnis von a-, b- und c-Spektren nur ungenauer angegeben werden, weil die c-Spektren nur an wenigen, dickeren Kristallen mit (100)-Fläche gemessen wurden (s. oben). Ein Vergleich zwischen Summe der Kristallspektren und Lösungsspektrum zeigt wie beim analogen Chlorokomplex einen steileren Anstieg der energieärmsten, intensivsten Absorption im Kristall und eine Rotverschiebung von deren Maximum. Zu höheren Wellenzahlen treten deutliche Abweichungen auf: das Maximum der breiten Bande ist in Lösung intensiver und um fast 2000 cm^{-1} rotverschoben gegenüber der Summe der Kristallspektren. Dieser Vergleich ist jedoch wegen der genannten Fehler nicht sehr aussagefähig.

Berücksichtigt man die Meßfehler bei Lösungs- und Kristallspektren und die Ungenauigkeit der Bestimmung der relativen Intensitäten von a-, b- und c-Spektren, so kann man in den genannten Fällen sowohl die Näherung vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den Komplexen im Kristall als auch die Näherung genügend schwacher Absorption für die Interpretation der Kristallspektren gut anwenden (vgl. Kap. 5.5).

5. Theoretische Grundlagen

5.1. Molekülorbital - Modell

Unter der Voraussetzung, daß die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen im Kristall vernachlässigbar ist, können die Kristallspektren auf Elektronenübergänge innerhalb einzelner Moleküle zurückgeführt werden (vgl. Kap. 5.5). Im Rahmen dieser Arbeit sollen die gemessenen Spektren innerhalb eines einfachen MO-LCAO-Modells diskutiert werden. Ein solcher Ansatz wird durch vorliegende theoretische und spektroskopische Untersuchungen von Diketonatkomplexen gerechtfertigt (s.u.).

Die spektroskopisch interessanten höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale werden als symmetrieadaptierte Linearkombinationen von Atomorbitalen angesetzt. Dabei wird angenommen, daß diese Molekülorbitale nicht über den gesamten Komplex delokalisiert sind, sondern sich in Molekülfragmenten lokalisieren lassen. Der Komplex wird in drei Fragmente aufgeteilt: den Chelatliganden, das Zentralion und die vier Halogenliganden. Von den Fragmenten werden folgende Valenzorbitale berücksichtigt:

- die höchsten besetzten Orbitale der Halogene, je drei np-Orbitale,
- die niedrigsten unbesetzten Orbitale des Zentralions, d.h. 5s-, 5p- und 5d-Orbitale,
- die bindenden und antibindenden π-Orbitale des Chelatliganden sowie die nichtbindenden 2p-Orbitale der Sauerstoffatome.

In erster Näherung sind dabei die energetisch deutlich tiefer liegenden s-Orbitale der Sauerstoff- und Halogenatome [60, 61, 62] vernachlässigt.

Geringfügige Abweichungen von der Symmetrie einer Punktgruppe führen erfahrungsgemäß nicht zu meßbaren Änderungen in den Elektronenanregungsspektren. Daher wird trotz der durch die Kristallstrukturanalysen festgestellten geringen Verzerrungen die Punktgruppe C_{2v} als Symmetriegruppe der Komplexe (vgl. Abb. 5.1) verwendet. Aus den oben angeführten Basisorbitalen erhält man in der Punktgruppe C_{2v} als irreduzible Darstellungen der Symmetrieorbitale

$2a_1 + b_1 + b_2$	aus den p_σ-Orbitalen der Halogene,
$2(a_1 + a_2 + b_1 + b_2)$	aus den p_π-Orbitalen der Halogene,
$a_1 / a_1 + b_1 + b_2/$	aus den 5s-/ 5p-/ und
$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2$	5d-Orbitalen des Zentralions,
$2a_2 + 3b_1$	von den π-Orbitalen von Acetylacetonat bzw.
$4a_2 + 5b_1$	von den π-Orbitalen von Tropolonat,
$a_1 + b_2$	aus den nichtbindenden p-Orbitalen der Sauerstoffatome.

(Die verwendete Charaktertafel von C_{2v} ist in Abschnitt 5.2. aufgeführt.)
Bei Bindungsbildung zwischen den aus p_σ(Hal) bzw. p(O) gebildeten (besetzten) Symmetrieorbitalen und den (nicht besetzten) Orbitalen gleicher Symmetrie des Zentralions behalten die bindenden Orbitale vorwiegend Ligandencharakter, die antibindenden Orbitale vorwiegend Metallcharakter, wenn der kovalente Bindungsanteil nicht zu stark ist.

Im Meßbereich bis etwa 45000 cm^{-1} sind innerhalb des Chelatliganden lokalisierte Übergänge mit π-π* oder n-π* Charakter möglich sowie Charge Transfer Übergänge von den Liganden zum Metall Hal-M, O-M und π-M. Das niedrigste unbesetzte Orbital mit hauptsächlich Metallcharakter ist das 5s-Orbital, welches sich nach a_1 transformiert. Übergänge aus p_σ(Hal) zum Zentralion liegen etwa 10000 bis 15000 cm^{-1} höher als solche aus p_π(Hal) [63]. Bei den "post transition" Elementen Zinn und Antimon mit $4d^{10}$-Konfiguration können im Meßbereich weder am Zentralion lokalisierte Übergänge noch Charge-Transfer Übergänge vom Metall zu den Liganden auftreten. Anzahl und Polarisation der erlaubten Übergänge ergeben sich aus den Auswahlregeln (Kap. 5.2.).

Das beschriebene einfache MO-Modell wird von zahlreichen Autoren zur Interpretation der Spektren von 1,3-Diketonatkomplexen verwendet, sowohl für Zentralionen mit geschlossenen Elektronenschalen [64, 65, 66, 67] als auch für Übergangsmetalle [68, 69, 70, 71]. Für Zentralionen mit geschlossenen Elektronenschalen ist das Modell besser geeignet, weil hier nicht so viele, energetisch dicht benachbarte Übergänge auftreten, d.h. im Modell die teilweise lokalisierten MOs nicht mit mehreren energetisch benachbarten Orbitalen gleichzeitig in Wechselwirkung treten.
Das MO-Modell wurde ferner für die Zuordnung von Photoelektronen-

spektren herangezogen [60, 72, 73, 74], insbesondere auch von $Sn(acac)_2Cl_2$ [75], $Sn(acac)_2Me_2$ [75, 76] und anderen Alkylzinn-acetylacetonaten [76].

In der Literatur gibt es im wesentlichen zwei über die qualitative Diskussion hinausgehende theoretische Ansätze zur Beschreibung der π-Elektronenstruktur von Acetylacetonatkomplexen:
Barnum [77] führte HMO-Rechnungen für $M(acac)_3$ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co) durch, wobei er das Austauschintegral für die M-O π-Bindung als variablen Parameter ansetzte, und erhielt recht gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Übergangsenergien.
Hanazaki et al. [78] bestimmten zunächst die π-Orbitale eines $acac^-$- Liganden mit der PPP-Methode als SCF-MOs im elektrostatischen Feld des Zentralions und der anderen Liganden und führten dann eine CI-Rechnung für den Liganden durch. Anschließend berechneten sie nach der "molecules-in-molecule" Methode Grund- und niedrigste angeregte Zustände für Komplexe $M(acac)_3$ (M = Al, Sc, Co, Cr, Fe, Ti), wobei sie nur die Wechselwirkung zwischen Elektronenkonfigurationen niedrigerer Energie berücksichtigten. Die Rechnungen ergaben, daß Übergänge mit hauptsächlich π-π* Charakter fast völlig in einem Liganden lokalisiert sind.

Die protonierten Chelatliganden bzw. deren Anionen wurden von mehreren Autoren theoretisch untersucht. Die Anionen gehören wie die Komplexe MLX_4 (vgl. Abb. 5.1) zur Punktgruppe C_{2v}, so daß hier die gleichen symmetrieadaptierten π-Orbitale auftreten.
In der Literatur werden die fünf π-Orbitale des Acetylacetonats nach ihrer energetischen Reihenfolge, welche auch nach der Knotenregel eindeutig zu bestimmen ist, als π_1 bis π_5 bezeichnet. Hückel- und SCF-Rechnungen von Barnum und Forster [79, 80] ergaben für das Acetylacetonation den niedrigsten π-π* Übergang π_3-π_4 (b_1-a_2, y-polarisiert) in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum (Maximum bei 34000 cm^{-1}). Mit dem PPP-SCF-CI und dem CNDO-CI Verfahren zeigten Hanazaki et al. und Nakanishi et al. [78, 81], daß höhere einfach angeregte Konfigurationen nur wenig in den niedrigsten angeregten π_3-π_4 Zustand des Acetylacetonats einmischen. π_2-π_4 und π_3-π_5 mischen dagegen miteinander [78]. Der niedrigste n-π* Übergang (b_2-a_2, x-polarisiert) liegt nach der CNDO-CI Rechnung [81] mit sehr geringer Oszillatorstärke bei

24000 cm^{-1}.
Die Spektren von Tropolon und von Tropolonat weisen vier $\pi - \pi^*$ Übergänge auf. Ito et al. [82] erhielten für Tropolonat mit dem PPP-SCF Verfahren die Übergangsenergien 23770 cm^{-1} (y), 29170 cm^{-1} (z), 38760 cm^{-1} (y) und 43570 cm^{-1} (z) (Polarisationsrichtung in Klammern, vgl. Abb. 5.1), die recht gut mit dem Experiment übereinstimmen. Den niedrigsten dieser Übergänge berechneten Kakitani et al. (SC-HMO) in besserer Übereinstimmung mit den Meßwerten [83].
Für das Tropolon erhielten Kuroda et al., Yoshida et al. (beide PPP-SCF-CI) und Perben et al. (CNDO/S-CI) ebenfalls vier $\pi - \pi^*$ Übergänge im Meßbereich [84, 85, 86]. Nur Kuroda et al. machten Angaben über das Mischen von Konfigurationen. Sie nahmen keine C_{2v}-Symmetrie (keine symmetrische Wasserstoffbrücke) an, so daß alle einfach angeregten Konfigurationen mischen können. Zu den beiden untersten angeregten Singulettzuständen liefert jeweils eine Konfiguration den mit Abstand größten Beitrag. Perben et al. gaben noch drei verbotene $\sigma - \pi^*$ Übergänge an, ohne sie näher zu charakterisieren, welche jeweils in der Nähe der drei $\pi - \pi^*$ Absorptionsgebiete liegen.

Zusammenfassend erscheint es nach den bisher veröffentlichten Untersuchungen sinnvoll, die Spektren der Monoacetylacetonat- und Monotropolonatkomplexe im Rahmen des beschriebenen einfachen MO-Modells zu diskutieren, und Zuordnungen eines hauptsächlichen Übergangscharakters (vgl. auch Kap. 5.2) zu versuchen. Da weder eine merkliche $p_\pi - p_\pi$ noch eine $p_\pi - d_\pi$ Bindung zwischen Chelatligand und Zentralion zu erwarten ist, sollten die am Chelatliganden lokalisierten $\pi - \pi^*$ Übergänge der Komplexe gegenüber denen des freien Diketonats nicht stark verschoben sein.

5.2. Auswahlregeln

Im folgenden sollen nur elektrische Dipolübergänge betrachtet werden. Sie haben in der Regel eine etwa 10^6 mal größere Übergangswahrscheinlichkeit als magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolübergänge [87].

In der "crude" Born-Oppenheimer Näherung wird die Gesamtwellen-

funktion als einfaches Produkt einer elektronischen und einer Kernwellenfunktion angesetzt:

(5.1) $\Psi_{ir}(q,Q) = \psi_i(q,Q_0)\, X_{ir}(Q)$

q: Elektronenkoordinaten, Q: Kernkoordinaten.

Die Wahrscheinlichkeit eines Überganges $\Psi_{ir}(q,Q) - \Psi_{js}(q,Q)$ ergibt sich aus der zeitabhängigen Störungstheorie proportional zum Quadrat des Übergangsmomentes D,

$$D = \langle \psi_j(q,Q_0)\, X_{js}(Q) | \underline{M}_e + \underline{M}_\nu | \psi_i(q,Q_0)\, X_{ir}(Q) \rangle$$

(5.2) $$= \langle \psi_j(q,Q_0) | \underline{M}_e | \psi_i(q,Q_0) \rangle \langle X_{js}(Q) | X_{ir}(Q) \rangle + \langle X_{js}(Q) | \underline{M}_\nu | X_{ir}(Q) \rangle \langle \psi_j(q,Q_0) | \psi_i(q,Q_0) \rangle$$

$\underline{M}_e$: Elektronenanteil des Übergangsoperators
$\underline{M}_\nu$: Kernanteil des Übergangsoperators

Wegen der Orthogonalität der elektronischen Funktionen für i ungleich j verschwindet der zweite Summand in (5.2), und es ergibt sich

(5.3) $$D^2 = |\langle \psi_j(q,Q_0) | \underline{M}_e | \psi_i(q,Q_0) \rangle|^2 \; |\langle X_{js}(Q) | X_{ir}(Q) \rangle|^2 = |M|^2 |\langle X_{js}(Q) | X_{ir}(Q) \rangle|^2$$

Das Quadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungsfunktionen wird als Franck-Condon Faktor bezeichnet. Bei Raumtemperatur befindet sich der überwiegende Anteil der Moleküle im Schwingungsgrundzustand, so daß Anregung von totalsymmetrischen Schwingungen von Null verschiedene Franck-Condon Faktoren ergeben kann. Anregung einer geraden Zahl von Quanten einer nicht totalsymmetrischen Schwingung liefert in der Regel nur geringe Intensitätsbeiträge. Der elektrische Dipolübergang ist symmetrieerlaubt, wenn der Integrand von M totalsymmetrische Anteile enthält.

In der Punktgruppe C_{2v} der untersuchten Komplexe gibt es nur eindimensionale irreduzible Darstellungen, und erlaubte Übergänge sind entweder x-, y- oder z-polarisiert. In Abbildung 5.1 sind die Moleküle M(acac)X_4 und M(trop)X_4 sowie das verwendete Koordinatensystem dargestellt. Die z-Achse ist die zweizählige

Drehachse, die y-Achse verläuft parallel zur Verbindungslinie O-O des Chelatrings, und die x-Achse steht senkrecht zur Ringebene, wie in Kapitel 3 beschrieben.

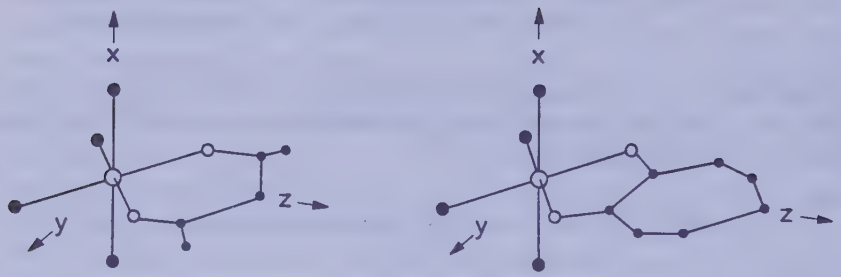

Abb. 5.1: Moleküle M(acac)X_4 und M(trop)X_4 mit Koordinatensystem.

Die Charaktertafel von C_{2v} lautet

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	
A_2	1	1	-1	-1		R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x	R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y	R_x

Bei Singulettzuständen wird die elektronische Wellenfunktion im einfachsten Fall als eine einzige Slaterdeterminante angesetzt. Die Slaterdeterminante transformiert sich unter den Symmetrieoperationen der Punktgruppe des Moleküls wie das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen der besetzten Einelektronenbahnfunktionen. Im Fall einer nur eindimensionale irreduzible Darstellungen enthaltenden Punktgruppe (Beispiel C_{2v}) ist eine aus Symmetrieorbitalen aufgebaute Slaterdeterminante also bereits symmetrieadaptiert, und ein Einelektronenübergang ist symmetrieerlaubt, wenn das Produkt, welches aus den Orbitalen gebildet wird, in denen sich die Slaterdeterminanten von Grund- und angeregtem Zustand unterscheiden, sich wie eine der Translationen T_x, T_y oder T_z transformiert. Die Symmetrie des angeregten Elektronenzustands ergibt sich also direkt aus den Symmetrien der am Elektronenübergang beteiligten Orbitale. Führt man eine Konfigurations-

wechselwirkung ein, d.h. werden die Molekülzustände durch Linearkombinationen von Slaterdeterminanten gleicher irreduzibler Darstellung beschrieben, so kann man je nach den relativen Beträgen der Koeffizienten gegebenenfalls von einem hauptsächlichen Charakter eines Übergangs sprechen.

Tab. 5.1: Nach dem MO-Modell (Kap. 5.1) klassifizierte symmetrieerlaubte Übergänge. Nach den Polarisationsrichtungen x, y, z sind in Klammern die möglichen Termbezeichnungen der angeregten Molekülzustände angegeben.

	x ($^{1,3}B_1$)	y ($^{1,3}B_2$)	z ($^{1,3}A_1$)
π-π^*		acac: $b_1(\pi_3)$-$a_2(\pi_4)$ trop: $a_2(\pi_5)$-$b_1(\pi_6)$ $b_1(\pi_4)$-$a_2(\pi_7)$	trop: $b_1(\pi_4)$-$b_1(\pi_6)$ $a_2(\pi_5)$-$a_2(\pi_7)$
n(O)-π^*	acac: b_2-$a_2(\pi_4)$ trop: a_1-$b_1(\pi_6)$ b_2-$a_2(\pi_7)$		
π-M	acac: $b_1(\pi_3)$-$a_1(5s)$ trop: $b_1(\pi_4)$-$a_1(5s)$		
n(O)-M		b_2-$a_1(5s)$	a_1-$a_1(5s)$
n(Hal)-M	b_1-$a_1(5s)$ zwei aus p_π	b_2-$a_1(5s)$ zwei aus p_π	a_1-$a_1(5s)$ zwei aus p_π

In Tabelle 5.1 sind die nach dem MO-Modell von Kapitel 5.1 klassifizierten Übergänge, welche im Meßbereich bis etwa 45000 cm^{-1} auftreten können, mit ihren erlaubten Polarisationsrichtungen aufgeführt. Da der Grundzustand der Komplexe mit abgeschlossenen

Elektronenschalen $^1A_1$ ist, führen Übergänge mit x-Polarisation zu $^{1,3}B_1$-Zuständen, mit y-Polarisation zu $^{1,3}B_2$-Zuständen und mit z-Polarisation zu $^{1,3}A_1$-Zuständen. Die in der Tabelle angegebenen π-Orbitale des Tropolonats wurden nach ihrer Knotenanzahl geordnet. π_4 und π_5 besitzen vier Knoten, π_6 und π_7 sechs Knoten, so daß die energetische Reihenfolge von π_4 und π_5 bzw. von π_6 und π_7 nicht ohne quantenmechanische Rechnung bestimmt werden kann.

Gemäß der Spinauswahlregel $\Delta S = 0$ werden symmetrieerlaubte Singulett-Singulett Übergänge die höchsten Intensitäten aufweisen (Extinktionskoeffizienten der Größenordnung 10^3 oder höher). Symmetrieverbotene Übergänge können durch vibronische Kopplung Intensität erhalten, spinverbotene durch Spin-Bahn-Kopplung. Aus der Störungstheorie folgt, daß das Einmischen von Zuständen anderer Symmetrie bzw. anderer Spinquantenzahl umso mehr begünstigt wird, je kleiner die Energiedifferenz zwischen den mischenden ungestörten Zuständen ist. Um aus den Spektren Aussagen über die Stärke der vibronischen Kopplung herleiten zu können, müssen wenigstens teilweise aufgelöste Schwingungsprogressionen gemessen werden. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\zeta_{n,l}$ ist für Atome näherungsweise proportional zu Z^4 (Z: Kernladungszahl). Sie beträgt bei Zinn und Antimon rund 3000 cm^{-1}, bei Chlor 590 cm^{-1} und bei Brom 2460 cm^{-1} [62] und dort zitierte Literatur), so daß bei den Charge Transfer Übergängen vom Brom zum Zinn der größte Spin-Bahn-Kopplungseffekt zu erwarten ist. In der Doppelgruppe transformieren sich Singulett-Spinfunktionen nach A_1, Triplett-Spinfunktionen nach $A_2 + B_1 + B_2$ (wie die Rotationen R_x, R_y, R_z). Singulett-Singulett Übergänge werden demnach durch die Spin-Bahn-Kopplung nur verschoben, Singulett-Triplett Übergänge spalten dagegen noch in drei Komponenten auf, die verschiedene Polarisationen haben (eine dieser Komponenten kann symmetrieverboten sein).

5.3. Optische Elektronegativität

Das von Jörgensen eingeführte und ausführlich diskutierte Konzept der optischen Elektronegativität [63] erlaubt eine Abschätzung der energetischen Lage der niedrigsten Charge Transfer Übergänge von Liganden zum Zentralion sowie des "back transfer". Der Ansatz für die korrigierte Wellenzahl des ersten symmetrieerlaubten

Charge Transfer Übergangs lautet

(5.4) $\tilde{\nu}_{korr} = 30000(X_{opt}(L) - X_{opt}(M))$

Die Wellenzahl des Übergangs muß gegebenenfalls um Spinpaarungs- und Kristallfeldeffekte korrigiert werden. Die Skalierung der Gleichung wurde so gewählt, daß die X_{opt}-Werte der Halogenliganden den Paulingschen Elektronegativitäten entsprechen. Die Übergangsenergien von Hexahalogenokomplexen lieferten X_{opt}-Werte für die Zentralionen, mit denen dann optische Elektronegativitäten anderer Liganden bestimmt wurden. Die Genauigkeit der X_{opt}-Werte beträgt etwa 0.1 [63], so daß die Charge Transfer Energien höchstens auf 3000 cm^{-1} genau vorhergesagt werden können. Für den Erfolg des Konzeptes ist entscheidend, daß das Elektron im Grund- und im angeregten Zustand gut lokalisiert ist [88].

Bei den untersuchten Komplexen finden Übergänge in ein leeres 5s-Orbital am Zentralion statt, so daß die Wellenzahl nicht korrigiert zu werden braucht. Die benötigten optischen Elektronegativitäten haben die Beträge [63]
Sn(IV) 1.5, Sb(V) 1.8, Cl 3.0, Br 2.8, (acac 2.7).
Für Tropolonat liegen keine Angaben vor. Der von Jörgensen [89] abgeleitete Wert X_{opt} = 2.7 für das Acetylacetonat ist ziemlich unsicher. Er beruht auf einer nicht unumstrittenen Zuordnung von π_3-d(Metall) Charakter zu Übergängen in Trisacetylacetonaten von Metallen der ersten Übergangsreihe, vgl. z.B. [68, 71, 77, 78]). Auch wenn die Interpretation der Spektren zutrifft, kann die optische Elektronegativität von Acetylacetonat nur näherungsweise berechnet werden, weil die von Jörgensen verwendeten X_{opt}-Werte von Fe(III) und Cu(II) nicht genau angegeben werden können [63, 89].
Neben einem Charge Transfer Übergang vom höchsten besetzten π-Orbital des Chelatliganden zum Zentralion muß auch noch die Möglichkeit eines Elektronenübergangs vom höchsten nichtbindenden Orbital der Sauerstoffatome zum Metall berücksichtigt werden. Folgende X_{opt}-Werte von über Sauerstoff koordinierenden Liganden sind bekannt [63]:
H_2O 3.5, SeO_4^{2-} und $H_2PO_2^-$ 3.3, SO_4^{2-} 3.2;
OH^- 2.9 (abgeschätzt [90]).

Als grobe Abschätzung der niedrigsten Charge Transfer Energien ergibt sich, wenn man für X_{opt} von n(O) mindestens 2.9 annimmt:

Cl-Sn 45000 cm^{-1} π(acac)-Sn 36000 cm^{-1} n(O)-Sn >42000 cm^{-1}
Br-Sn 39000 cm^{-1}
Cl-Sb 36000 cm^{-1} π(acac)-Sb 27000 cm^{-1} n(O)-Sb >33000 cm^{-1}

Falls die nichtbindenden Orbitale hauptsächlich am Sauerstoff lokalisiert sind, sollten sich die Charge Transfer Energien n(O)-M von Acetylacetonaten und Tropolonaten nur wenig unterscheiden. Der Übergang vom höchsten besetzten π-Orbital (π_3, a_2) des Tropolonats zum Zentralion (5s, a_1) ist symmetrieverboten. π_4(trop)-M hätte ebenso wie π_3(acac)-M x-Polarisation.

5.4. Intensitätsverteilung vibronischer Übergänge

Durch die Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung werden neben den erlaubten Elektronenübergängen gleichzeitig totalsymmetrische Schwingungen angeregt (vgl. Kap. 5.2.). Erfolgen zwei vibronische Übergänge vom schwingungslosen elektronischen Grundzustand ($\psi_i X_{i0}$) zu verschiedenen Schwingungsniveaus einer totalsymmetrischen Schwingung eines angeregten Elektronenzustands ($\psi_f X_{fn}$), so verhalten sich ihre Intensitäten nach Gleichung (5.3) wie die Franck-Condon Faktoren, wenn man das Verhältnis der Übergangsfrequenzen näherungsweise gleich eins setzt:

(5.5) $$\frac{I(\psi_i X_{i0} - \psi_f X_{fn})}{I(\psi_i X_{i0} - \psi_f X_{f0})} = \frac{I_n}{I_0} = \frac{\langle X_{fn} | X_{i0} \rangle}{\langle X_{f0} | X_{i0} \rangle} =$$

In der harmonischen Näherung werden die Kernwellenfunktionen als Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators angesetzt:

(5.6) $$X_n(Q) = N_n \exp(-0.5 \cdot a' Q^2)\ H_n(\sqrt{a'}\, Q)$$

H_n: Hermitesches Polynom

N_n: Normierungsfaktor $[\sqrt{a'/\pi}\ 1/(2^n n!)]^{1/2}$

a': $4\pi^2 \nu'/h$ (Kennzeichnung mit einem Strich für den elektronischen Grundzustand)

Q: Normalkoordinate

Die Potentialkurve des angeregten Zustands ist im allgemeinen ge-

genüber der des elektronischen Grundzustands längs der Normalkoordinate der totalsymmetrischen "accepting mode" verschoben, und die Potentialkurven haben verschiedene öffnungen, weil sich die Schwingungsfrequenzen im elektronischen Grund- und angeregten Zustand unterscheiden. Die Schwingungsfunktion des angeregten Zustands ist daher von Q+ΔQ und von α(v) abhängig.
Wegen der relativ geringen Änderung der Bindungsverhältnisse ist bei einem π-π* Übergang nur eine sehr kleine Potentialkurvenverschiebung zu erwarten, während bei Charge Transfer Übergängen eine merkliche Verschiebung erfolgen kann. Auch bei kleiner Potentialkurvenverschiebung muß die Änderung der Schwingungsfrequenzen nicht vernachlässigbar sein, wenn die in Q quadratischen Glieder der vibronischen Kopplung genügend groß werden.
Wie Ballhausen [91] zeigte, führt eine Entwicklung von $H_n(Q+\Delta Q)$ nach $H_n(Q)$ bei Abbruch nach erster Ordnung zu dem Intensitätsverhältnis

$$(5.7) \qquad \frac{I_n}{I_o} = \frac{1}{2^n n!}\left[\frac{\alpha'-\alpha}{\alpha+\alpha'}\right]^n \left(H_n\left[\Delta Q \sqrt{\frac{\alpha(\alpha+\alpha')}{\alpha'-\alpha}}\;\frac{\alpha'}{\alpha+\alpha'}\right]\right)^2$$

Im Grenzfall $\alpha'=\alpha$, d.h. wenn die Schwingungsfrequenzen in beiden Zuständen gleich sind, ergibt sich

$$(5.8) \qquad I_n = [0.5\,\alpha\,(\Delta Q)^2]^n\;(1/n!)\;I_o$$

Dies entspricht einer Poisson-Verteilung mit dem Mittelwert $k = 0.5\,\alpha\,(\Delta Q)^2$. Die Streuung ist ebenfalls durch k, die Schiefe durch $k^{-1/2}$ gegeben. Für große Mittelwerte kann die Poisson-Verteilung durch eine Gauß-Verteilung angenähert werden. Im einfachsten Fall bestimmt nur eine spezielle totalsymmetrische Mode Q_1 hauptsächlich die Bandenform.

Im Rahmen einer semiklassischen Näherung, in der die Schwingungsfunktion des angeregten Zustands durch eine δ-Funktion ersetzt wird, welche nur im klassischen Umkehrpunkt des Oszillators von Null verschieden ist, zeigten Herzberg und Jörgensen [92, 93], daß die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl als Produkt einer Gaußfunktion mit der Wellenzahl (dividiert durch $\tilde{\nu}_o$) dargestellt werden kann. Diese Näherung ist nur gut, wenn die Potentialkurvenverschiebung groß genug ist.

Bei den sehr kleinen Potentialkurvenverschiebungen der π-π^* Übergänge kann man davon ausgehen, daß die Progressionen sehr kurz sind und mehrere a_1-Schwingungen mit dem Elektronenübergang angeregt werden können, woraus dann die Bandenform resultiert.

5.5. Kristalloptik

Ausführliche Darstellungen der Kristalloptik geben z.B. Born und Wolf, Szivessy, und Ramachandran und Ramaseshan [94, 95, 96]. Im folgenden werden die für die untersuchten Systeme wichtigen Aspekte kurz zusammengefaßt.

Zur Beschreibung de Wechselwirkung zwischen Materie und Licht benötigt man die Vektoren $\vec{E}$ (elektrische Feldstärke), $\vec{D}$ (dielektrische Verschiebung), $\vec{H}$ (magnetische Feldstärke) und $\vec{B}$ (magnetische Induktion). Die raumzeitlichen Änderungen dieser Vektoren sind durch die Maxwellschen Gleichungen beschrieben, für Nichtleiter gilt

$$\text{(5.9)} \qquad \operatorname{rot} \vec{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{und} \quad \operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Der Zusammenhang zwischen $\vec{E}$ und $\vec{D}$ bzw. $\vec{H}$ und $\vec{B}$ wird für homogene, isotrope Körper als $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ bzw. $\vec{B} = \mu \vec{H}$ angesetzt (ε: Dielektrizitätskonstante, μ: magnetische Permeabilität). Für nicht magnetisierbare Körper ist $\vec{B}$ gleich $\vec{H}$. Im Falle elektrischer Anisotropie ist $\vec{D}$ i.a. nicht mehr parallel zu $\vec{E}$. Man macht den Ansatz

$$\text{(5.10)} \qquad \vec{D} = [\varepsilon]\,\vec{E}$$

wobei $[\varepsilon]$, der dielektrische Tensor, symmetrisch sein muß, und deshalb in einem speziellen Koordinatensystem diagonalisiert werden kann. In diesem im Kristall festliegenden dielektrischen Hauptachsensystem mit den Hauptdielektrizitätskonstanten ε_x, ε_y, ε_z gilt dann

$$\text{(5.11)} \qquad D_i = \varepsilon_i E_i \qquad i = x, y, z$$

Die Beträge von ε_i sind frequenzabhängig (Dispersion). Die dielektrischen Hauptachsen verlaufen aus Symmetriegründen im orthorhombischen System parallel zu den kristallographischen Achsen a, b und c. (Im monoklinen System liegt nur eine der dielektrischen Achsen parallel zur b-Achse fest, die beiden anderen können ihre Lage mit der Frequenz ändern.)

Bei einer monochromatischen ebenen Welle sind die Vektoren $\vec{E}$, $\vec{D}$ und $\vec{H}$ proportional zum Realteil von $\exp[i\omega\,(t - (n/c)\vec{k}\cdot\vec{r})]$, wobei $\vec{k}$ der Einheitsvektor in Richtung der Wellennormalen ist und n der Brechungsindex der Wellennormalen. Für die Phasen- oder Normalengeschwindigkeit der Welle gilt $c_n(k,\omega) = \omega/k = c/n$.

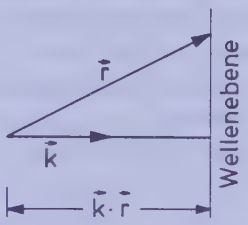

Abb. 5.2: Beschreibung einer ebenen Welle. Alle Punkte der Wellenebene sind in gleicher Phase. $\vec{k}$ stellt den Einheitsvektor in Richtung der Wellennormalen dar, $\vec{r}$ einen Ortsvektor.

Eine von den Maxwellschen Gleichungen und von (5.11) ausgehende Untersuchung der Fortpflanzung solcher ebener Wellen im anisotropen Kristall liefert folgende Ergebnisse:

1) Die Vektoren $\vec{D}$, $\vec{H}$ und $\vec{k}$ stehen senkrecht zueinander, ebenso die Vektoren $\vec{E}$, $\vec{H}$ und $\vec{s}$ ($\vec{s}$: Strahlvektor oder Poynting-Vektor, Richtung der Energiefortpflanzung). Die koplanaren Vektoren $\vec{E}$, $\vec{s}$ und $\vec{D}$, $\vec{k}$ sind gegeneinander um einen Winkel α gedreht, außer wenn $\vec{E}$ mit einer der dielektrischen Hauptachsen zusammenfällt.

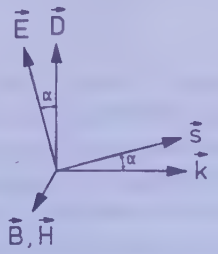

Abb. 5.3: Richtungen der Vektoren $\vec{E}$, $\vec{s}$, $\vec{D}$, $\vec{k}$ und $\vec{B}$ bzw. $\vec{H}$ in nicht magnetisierbaren, anisotropen Medien.

2) In jede Richtung von $\vec{k}$ können sich zwei monochromatische ebene

Wellen mit verschiedenen Normalengeschwindigkeiten und verschiedenen linearen Polarisationen ausbreiten (Fresnelsche Normalengleichung). Diese beiden Wellen sind senkrecht zueinander polarisiert, und ihre Strahlenrichtungen unterscheiden sich. Analoges gilt bei Austausch der Begriffe Normale und Strahl.

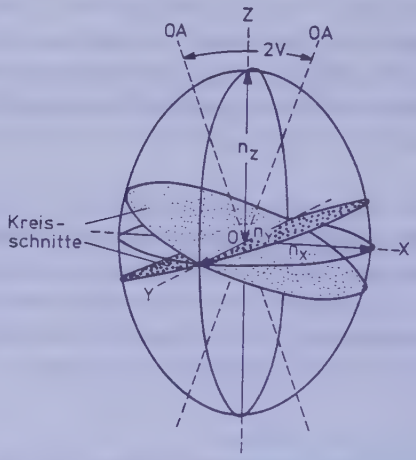

Abb. 5.4: Normalenellipsoid (Indikatrix) eines optisch zweiachsigen Kristalls, Hauptbrechungsindizes $n_z >> n_y > n_x$.
OA: optische (Normalen-) Achse,
2V: optischer Winkel.

3) Das Normalenellipsoid, auch oft (optische) Indikatrix genannt, ermöglicht die geometrische Bestimmung von Normalengeschwindigkeiten und Schwingungsrichtungen des $\vec{D}$-Vektors [94]. Es wird durch die Gleichung

$$\frac{x^2}{\varepsilon_x} + \frac{y^2}{\varepsilon_y} + \frac{z^2}{\varepsilon_z} = 1 \qquad (5.12)$$

beschrieben, das entspricht nach der Maxwellschen Beziehung $n = \sqrt{\varepsilon}$ der Auftragung des zugehörigen Brechungsindex in Richtung der Schwingung des $\vec{D}$-Vektors. Die Hauptachsen des Ellipsoids fallen mit den dielektrischen Hauptachsen des Kristalls zusammen, und die entsprechenden Brechungsindizes heißen Hauptbrechungsindizes. Bei Kristallen des orthorhombischen, monoklinen und triklinen Systems sind die drei Hauptbrechungsindizes verschieden, d.h. man erhält ein allgemeines dreiachsiges Ellipsoid, durch das

man zwei den Mittelpunkt enthaltende Kreisschnitte legen kann, vgl. Abbildung 5.4. Die Richtungen der auf den Kreisschnitten errichteten Normalen werden als optische (Normalen-) Achsen oder (Refraktions-) Binormalen bezeichnet, die Kristalle sind optisch zweiachsig. Aufgrund der Dispersion der Brechungsindizes sind die Lagen der Binormalen frequenzabhängig. Zum Verständnis des Experiments ist die Brechung der polarisierten, monochromatischen ebenen Welle an der Grenzfläche zwischen Luft und Kristall entscheidend:

4) Aus der Grenzbedingung, daß die Tangentialkomponenten von $\vec{E}$ und $\vec{H}$ (die Normalkomponenten von $\vec{D}$ und $\vec{B}$) die Grenzfläche stetig durchsetzen müssen läßt sich ein Brechungsgesetz ableiten, welches dieselbe Form hat wie das Snelliussche Gesetz, jedoch nur für die Wellennormalen gilt:

(5.13) $$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_n} = \frac{c_1}{c_n} = \frac{n}{n_1}$$

φ_1: Einfallswinkel,
φ_n: Brechungswinkel.

Im Gegensatz zum isotropen Medium hängt nun jedoch die Normalengeschwindigkeit c_n von der Schwingungsrichtung im Kristall ab, und es ergeben sich zwei gebrochene Wellen mit unterschiedlichen Werten für c_n, φ_n und n (Doppelbrechung) [97].

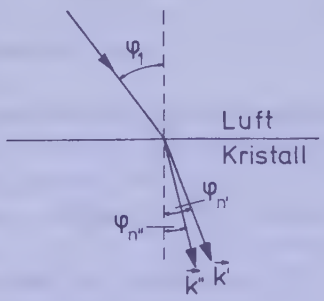

Abb. 5.5: Doppelbrechung im Kristall. $\vec{k}'$ und $\vec{k}''$ sind die Richtungen der gebrochenen Wellennormalen, φ_1 der Einfallswinkel, $\varphi_{n'}$ und $\varphi_{n''}$ die Brechungswinkel.

Strahlt man linear polarisiertes Licht ein, so sind die gebrochenen Wellen ebenfalls linear polarisiert, jedoch findet i.a. eine Drehung der Schwingungsebene statt.

5) Die gegenseitige Lage der Schwingungsrichtungen der gebrochenen Wellen gibt Szivessy [95] in einem recht komplizierten geometrischen Zusammenhang an. Die Schwingungsrichtungen der gebroche-

nen Wellen müssen jedenfalls dann senkrecht aufeinander stehen, wenn die Wellennormale des einfallenden Lichts senkrecht zur Grenzfläche liegt.

6) Im Kristall tritt nur eine gebrochene Welle auf, wenn sich die einfallende Welle in einem sogenannten "uniradialen Schwingungsazimut" befindet, d.h. eine ausgezeichnete Schwingungsrichtung besitzt. Speziell für senkrecht auf den Kristall treffendes Licht, dessen Wellennormale nicht gebrochen wird, muß die Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts mit einer der beiden privilegierten, im Kristall zu $\vec{k}$ gehörigen Schwingungsrichtungen übereinstimmen. Der Polarisationszustand ändert sich dann nicht bei der Brechung (Auslöschungsstellung des Kristalls zwischen gekreuzten Polarisatoren im Orthoskop).

Bei absorbierenden anisotropen Kristallen werden formal analoge Gesetze der Lichtausbreitung erhalten, wenn man komplexe Größen einführt. Der Zusammenhang zwischen den Vektoren $\vec{D}$ und $\vec{E}$ wird durch einen komplexen dielektrischen Tensor beschrieben: $\vec{D} = [\bar{\varepsilon}]\,\vec{E}$. Dieser Tensor zweiter Stufe bleibt wie bei nicht absorbierenden Kristallen symmetrisch. Alle von den komplexen Dielektrizitätskonstanten abhängigen Größen werden auch komplex. Die komplexen Brechungsindizes werden angesetzt als

(5.14) $\quad \bar{n} = n(1-i\kappa)$

n: reeller Brechungsindex, κ: Absorptionsindex,

um ebene gedämpfte Wellen zu beschreiben. Die $\vec{E}$-, $\vec{D}$- und $\vec{H}$-Vektoren der gedämpften Welle sind proportional zum Realteil von $\exp[-(\omega/c)n\kappa\,(\vec{k}\cdot\vec{r})]\,\exp[i\omega((n/c)(\vec{k}\cdot\vec{r})-t)]$. Für die Lichtausbreitung im absorbierenden, nicht (optisch) aktiven Kristall ergibt sich:

1) Im Gegensatz zum Fall der nicht absorbierenden Kristalle stehen die $\vec{D}$-Vektoren jetzt i.a. nicht mehr senkrecht zum Wellenvektor, jedoch ist für schwache Absorption die Komponente von $\vec{D}$ in Richtung von $\vec{k}$ klein.

2) In jeder Wellennormalenrichtung können sich zwei Wellen mit i.a. verschiedenen komplexen Brechungsindizes fortpflanzen. Bis auf einige Ausnahmefälle sind diese beiden Wellen elliptisch polarisiert, und zwar haben die beiden Schwingungsellipsen gleiche Elliptizität, werden gleichsinnig umlaufen und die großen Achsen

sind gekreuzt. Diese beiden Wellen werden unterschiedlich stark absorbiert (Dichroismus).
3) In jedem absorbierenden, nicht aktiven Kristall gibt es eine Schar von Wellennormalenrichtungen, in welchen die sich ausbreitenden Wellen zu linear polarisierten entarten [95]. Speziell in orthorhombischen Kristallen gehören zu jeder in einer optischen Symmetrieebene ((100)-, (010)- oder (001)-Ebene) liegenden Wellennormalen zwei linear und senkrecht zueinander polarisierte Wellen, deren Schwingungsebenen parallel und senkrecht zur betreffenden Symmetrieebene verlaufen.
4) Jeder absorbierende, nicht aktive Kristall weist vier Richtungen auf, in denen sich zirkular polarisierte Wellen fortpflanzen. Je zwei dieser Windungsachsen (Singularitätsachsen) befinden sich in der Nähe einer Refraktionsbinormalen und rücken bei abnehmender Absorption näher an diese Binormale.
5) Bei absorbierenden Kristallen tritt eine anomale Dispersion der Brechungsindizes auf. Die Dispersion der Absorption von optisch einachsigen oder rhombischen Kristallen ist vollständig bekannt, wenn sie für die Hauptabsorptionsindizes gemessen wurde.

Im Falle schwacher Absorption, d.h. wenn man κ^2 gegen 1 vernachlässigen kann (für die Kristalle von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ wird der Maximalwert von κ^2 zu ungefähr 0.1 abgeschätzt, die Kristalle der anderen untersuchten Substanzen zeigen höchstens gleich starke Absorption) und daher alle Terme in κ^2 nicht berücksichtigt, erhält man folgende Näherungen:
6) In hinreichender Entfernung von den Refraktionsbinormalen hat die Indexfläche (reelle Brechungsindizes gegen $\vec{k}$ aufgetragen) dieselbe Gestalt wie bei nicht absorbierenden Kristallen.
7) In Wellennormalenrichtungen, die genügend weit von den Windungsachsen entfernt sind, breiten sich zwei elliptisch polarisierte Wellen mit sehr gestreckten Schwingungsellipsen aus. Die großen Achsen dieser Ellipsen fallen fast mit den bei verschwindender Absorption zu $\vec{k}$ gehörigen Schwingungsrichtungen zusammen. Jedoch nimmt auch bei schwacher Absorption die Elliptizität in der Nähe der Windungsachsen stark zu.
8) Wenn der Wellenvektor bei orthorhombischen Kristallen parallel zu einer der optischen Symmetrieachsen (kristallographischen Achsen) liegt, erhält man für die beiden zugehörigen linear polarisierten Wellen die Hauptbrechungs- und die Hauptabsorptionsindi-

zes:

$\vec{k}$ ∥ a-Achse: $n' = n_b$ und $\kappa' = \kappa_b$,
$n'' = n_c$ und $\kappa'' = \kappa_c$.

$\vec{k}$ ∥ b-Achse: $n' = n_c$ und $\kappa' = \kappa_c$,
$n'' = n_a$ und $\kappa'' = \kappa_a$.

$\vec{k}$ ∥ c-Achse: $n' = n_a$ und $\kappa' = \kappa_a$,
$n'' = n_b$ und $\kappa'' = \kappa_b$.

Demnach müssen bei genügend schwacher Absorption Wellen, welche sich in Richtung verschiedener optischer Symmetrieachsen fortpflanzen, aber die gleiche Schwingungsrichtung haben, gleich stark absorbiert werden. Dies ist in den vorliegenden Beispielen erfüllt, s.u..

9) Absorptionsindex und Brechungsindex sind eindeutige Funktionen der Lage der großen Achse der Schwingungsellipse, und bei genügend schwacher Doppelbrechung erhält man ein Ellipsoid, wenn man $1/\sqrt{\kappa}$ gegen die Achsenrichtung der Schwingungsellipse aufträgt.

Weil die Kristalle von $Sb(acac)Cl_4$ zu einer der Kristallklassen gehören, in denen optische Aktivität auftreten kann, sollen noch die Auswirkungen der optischen Aktivität betrachtet werden.

Im Falle optisch aktiver anisotroper Kristalle hängt der dielektrische Verschiebungsvektor $\vec{D}$ nicht nur vom elektrischen Vektor $\vec{E}$ in dem betreffenden Punkt ab, sondern auch von der räumlichen Änderung von $\vec{E}$ in der Umgebung. Man macht den Ansatz [96]

(5.15) $$\vec{D} = [\varepsilon]\vec{E} + i\vec{G}\times\vec{E}$$

Der Gyrationsvektor $\vec{G}$ hängt von der Richtung des Wellenvektors im anisotropen Kristall ab:

(5.16) $$\vec{G} = [g]\vec{k}\,, \qquad [g]: \text{Gyrationstensor.}$$

In der Raumgruppe $C222_1$ von $Sb(acac)Cl_4$ können nur die Diagonalelemente des Gyrationstensors g_{ii} von Null verschieden sein. Die Komponenten von [g] sind von der Größenordnung $V^{1/3}/\lambda$ (V: Volumen der Elementarzelle, λ: Wellenlänge des Lichts im Kristall) [95], d.h. für die UV-Spektren von $Sb(acac)Cl_4$ wird g_{ii} zu ungefähr $5\cdot10^{-3}$ abgeschätzt. Licht, welches sich in Richtung einer optischen Achse ausbreitet, erfährt zirkulare Doppelbrechung, de-

ren Betrag $|n_1-n_2|$ für die meisten aktiven Kristalle etwa gleich 10^{-4} oder kleiner ist [98]. In eine bestimmte Wellennormalenrichtung, die nicht mit einer optischen Achse zusammenfällt, können sich zwei entgegengesetzt elliptisch polarisierte Wellen ("privilegierte Schwingungen") fortpflanzen, deren große Achsen in guter Näherung parallel zu den bei fehlender Aktivität vorliegenden Schwingungsrichtungen verlaufen.

Näherungsweise kann die Wirkung der optischen Aktivität nach der Überlagerungsmethode bestimmt werden, bei der lineare Doppelbrechung und optische Aktivität als unabhängig voneinander angenommen werden [96]. In dieser Näherung ergibt sich die Elliptizität der sich im Kristall ausbreitenden Wellen in Abhängigkeit vom Verhältnis der linearen Doppelbrechung zur spezifischen Drehung. Beträgt z.B. die lineare Doppelbrechung 10^{-2} (Schätzwert für $Sb(acac)Cl_4$, vgl. Kap. 4.2.) und die zirkulare Doppelbrechung 10^{-4} bzw. 10^{-5}, so ergibt sich ein Verhältnis von großer zu kleiner Hauptachse der Schwingungsellipse von 200:1 bzw. 2000:1. Das heißt in genügender Entfernung von den optischen Achsen sind die Wellen nahezu linear polarisiert.

Bei optisch aktiven absorbierenden Kristallen gilt der Zusammenhang

$$\vec{D} = [\bar{\varepsilon}]\vec{E} + i\vec{G}\times\vec{E} \qquad \text{mit } \vec{G} = [\bar{g}]\vec{k}. \tag{5.17}$$

Die Tensoren $[\bar{\varepsilon}]$ und $[\bar{g}]$ sind beide komplex, ebenso der Vektor $\vec{G}$. Die physikalische Deutung nach der Überlagerungsmethode ergibt, daß sich wie beim nicht absorbierenden aktiven Kristall lineare und zirkulare Doppelbrechung zu elliptischer Doppelbrechung überlagern, und daß bei Absorption aus linearem und zirkularem Dichroismus ein elliptischer Dichroismus resultiert. Entlang einer Richtung von $\vec{k}$ können sich i.a. zwei elliptisch polarisierte Wellen ausbreiten, mit verschiedenen Normalengeschwindigkeiten und verschiedenen Absorptionskoeffizienten, wobei die Formen der Ellipsen nur in speziellen Fällen in einem einfachen Zusammenhang zueinander stehen [99].

Wenn das Verhältnis von zirkularem zu linearem Dichroismus wenig von Null verschieden ist, kann der Kristall so behandelt werden,

als ob kein zirkularer Dichroismus vorhanden wäre. Diese Voraussetzung erfüllt $Sb(acac)Cl_4$ wahrscheinlich, weil der lineare Dichroismus hier relativ große Beträge annimmt, während der zirkulare Dichroismus i.a. ein schwaches Phänomen ist [96]. Es genügt somit, die Überlagerung von elliptischer Doppelbrechung mit linearem Dichroismus zu betrachten.
Die Verhältnisse vereinfachen sich weiter für Richtungen der Wellennormalen, die nicht in der Nähe einer optischen Achse liegen. Dort wird die lineare Doppelbrechung beträchtlich, und man kann Quadrate und höhere Potenzen des Verhältnisses von zirkularer zu linearer Doppelbrechung vernachlässigen. Wenn zusätzlich die Unterschiede der Absorptionskoeffizienten klein genug sind, so daß Quadrate und höhere Potenzen des Verhältnisses von linearem Dichroismus zu linearer Doppelbrechung auch nicht berücksichtigt zu werden brauchen (eine Näherung, die bei $Sb(acac)Cl_4$ nicht bei allen Wellenlängen gut sein muß), verlaufen die großen Achsen der Schwingungsellipsen der Lichtwellen parallel zu den Schwingungsrichtungen, die bei alleiniger linearer Doppelbrechung vorliegen würden. Die Elliptizitäten der beiden zu einer Richtung von $\vec{k}$ gehörigen Wellen sind unterschiedlich und ergeben sich als Summe bzw. Differenz der Elliptizitäten, die man bei fehlender optischer Aktivität und bei fehlender Absorption erhalten würde. Je größer der Winkel zwischen $\vec{k}$ und der optischen Achse wird, desto mehr nähert sich die elliptische der linearen Polarisation.

Bei den Messungen der polarisierten Absorptionsspektren war folgende Situation verwirklicht:
Das auf den Kristall treffende Lichtbündel kann näherungsweise als parallel betrachtet werden (vgl. Kap. 2.5). Es fällt senkrecht auf die Kristalloberfläche, so daß die Wellennormale nicht gebrochen wird. Das einfallende Licht ist parallel zu einer der beiden im Kristall privilegierten Schwingungsrichtungen polarisiert (es befindet sich in einem uniradialen Schwingungsazimut). Die für genügend schwache Absorption gültigen Näherungen können angewendet werden, weil κ^2 zu maximal 0.1 abgeschätzt wird und gegen eins vernachlässigt werden kann. Genaue Richtungsangaben können bei den Kristallen bekannter Kristallstruktur gemacht werden.

Bei den orthorhombischen, absorbierenden nicht optisch aktiven Kristallen von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ und $[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$ wurden die gut ausgebildeten (100)- bzw. (001)-Flächen senkrecht zum einfallenden Licht ausgerichtet, so daß der $\vec{k}$-Vektor in a- bzw. c-Richtung zeigte und das Licht längs einer der kristallographischen Achsen linear polarisiert war. Auf diese Weise konnten die Hauptextinktionen (proportional zu den Hauptabsorptionsindizes) bestimmt werden. Die gute Übereinstimmung zwischen den an verschiedenen Kristallflächen aufgenommenen b-Spektren von $[HNEt_3]$-$[Sn(acac)Cl_4]$ (vgl. Kap. 4.3) bestätigt die Annahme genügend schwacher Absorption.

Die orthorhombischen, absorbierenden Kristalle von $Sb(acac)Cl_4$, die aus Symmetriegründen optisch aktiv sein können, wurden mit den (100)- bzw. (010)-Flächen senkrecht zur Wellennormalen des einfallenden Lichts gestellt, welches in b- oder c- bzw. in a- oder c-Richtung linear polarisiert war. Damit sich der Polarisationszustand des Lichts im Kristall nicht merklich ändert und die Hauptextinktionen (d.h. praktisch reiner linearer Dichroismus) gemessen werden, muß $\vec{k}$ genügend große Winkel mit den optischen Achsen bilden, der Zirkulardichroismus gegenüber dem linearen Dichroismus sehr klein sein, die zirkulare Doppelbrechung gegenüber der linearen zu vernachlässigen sein und der lineare Dichroismus geringer sein als die lineare Doppelbrechung. Wegen der Dispersion von Doppelbrechung und Dichroismus können diese Bedingungen bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich gut erfüllt sein. Insbesondere wäre es möglich, daß linearer Dichroismus und lineare Doppelbrechung in einigen Wellenlängenbereichen ähnliche Werte annehmen (s.o.).
Bei $Sb(acac)Cl_4$ wurden sowohl an der (100)- als auch an der (010)-Fläche c-Spektren gemessen. Die große Ähnlichkeit zwischen beiden Spektren spricht dafür, daß die von der optischen Aktivität verursachten Störungen klein sind.

In dieser Arbeit sollen die Kristallspektren auf Elektronenübergänge innerhalb einzelner Moleküle zurückgeführt werden. Zuvor muß noch überprüft werden, ob eine Davydov-Aufspaltung (Faktorgruppen-Aufspaltung) der angeregten Zustände vorliegen könnte, die durch Wechselwirkung zwischen nicht translationsäquivalenten

Molekülen hervorgerufen wird. Liegen n Moleküle in der Elementarzelle, so entstehen durch Wechselwirkung zwischen diesen aus n entarteten angeregten Molekülzuständen n angeregte Kristallzustände verschiedener Energie, die sich auch in ihrer Symmetrie unterscheiden können [100]. Die Symmetrie der Kristallzustände erhält man mit einer Faktorgruppenanalyse [101].

Eine Faktorgruppenanalyse kann bei den Vebindungen bekannter Kristallstruktur durchgeführt werden. Die relevanten Symmetriegruppen sind dabei (vgl. Kap. 3):

	$[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$	$Sb(acac)Cl_4$
Raumgruppe	Pnma	$C222_1$
zur Faktorgruppe isomorphe Gruppe	D_{2h}	D_2
Punktgruppe der Moleküle	C_{2v}	C_{2v}
Lagegruppe der Moleküle	C_s	C_2

$[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$: Dem einzigen intensiven Übergang des Moleküls kann $\pi-\pi^*$ Charakter ($\pi_3-\pi_4$) zugeordnet werden (vgl. Kap. 6.2), der angeregte Molekülzustand transformiert sich wie ein Vektor in y-Richtung nach B_2 (in C_{2v}). Die Charaktere der durch vier solcher Vektoren in der Elementarzelle induzierten reduziblen Darstellung lauten

	E	$C_2^{(c)}(2_1)$	$C_2^{(b)}(2_1)$	$C_2^{(a)}(2_1)$	i	$\sigma^{(ab)}$(a)	$\sigma^{(ac)}$(m)	$\sigma^{(bc)}$(n)
Γ_{red}	4	0	0	0	0	0	-4	0

Durch Ausreduktion erhält man $\Gamma_{red} = A_u + B_{1g} + B_{2u} + B_{3g}$. Der Grundzustand des Kristalls ist totalsymmetrisch, und es ist nur der b-polarisierte Übergang nach B_{2u} erlaubt (y-polarisiert bezüglich der Molekülachsen).
Bei $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ kann also aus Symmetriegründen keine Davydov-Aufspaltung im Spektrum auftreten. Die y-polarisierte Bande kann lediglich gegenüber der des freien Moleküls verschoben sein.

$Sb(acac)Cl_4$: Am Beispiel des $\pi_3-\pi_4$ Übergangs, der eine der intensivsten Absorptionen darstellt (vgl. Kap. 6.2), soll eine mögliche Davydov-Aufspaltung untersucht werden. Die Charaktere der wie oben induzierten reduziblen Darstellung ergeben sich zu

	E	$C_2^{(c)}(2_1)$	$C_2^{(b)}(2)$	$C_2^{(a)}(2)$
Γ_{red}	4	0	0	-4

Ausreduzieren liefert $\Gamma_{red} = 2B_1 + 2B_2$. Übergänge nach B_1 sind im Kristall mit c-Polarisation erlaubt, nach B_2 mit b-Polarisation. Beobachtet werden im b-Spektrum eine intensive Absorption bei 32500 cm^{-1} und im c-Spektrum eine Bande ähnlicher Extinktion bei 31200 cm^{-1}. Die Halbwertsbreiten der beiden Banden betragen 3200 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} (vgl. Abb. 4.9, Tab. 4.2). Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Absorptionsmaxima beträgt 1300 cm^{-1} und erscheint aus mehreren Gründen zu groß, um als Davydov-Aufspaltung interpretiert zu werden:

1) Die intramolekulare Wechselwirkung zwischen verschiedenen Chelatringen von Trisacetylacetonaten führt zu einer Aufspaltung des angeregten Zustands, die bei $Al(acac)_3$ und bei $[Si(acac)_3]^+$ höchstens 1200 bis 1500 cm^{-1} beträgt [66, 78], aber auch kleiner sein kann [65]. Eine intermolekulare Wechselwirkung im Kristall sollte wesentlich geringer sein.

2) Die Energiedifferenz von Davydov-Komponenten nimmt mit wachsendem Abstand r zwischen den Molekülen rasch ab. Sie ist in der Dipolnäherung proportional zu r^{-3}, und hängt ferner vom Quadrat des Dipolübergangsmomentes sowie von der relativen Orientierung der Moleküle ab [101]. Der kürzeste Abstand zwischen zwei $Sb(acac)Cl_4$-Molekülen, gemessen zwischen den Mittelpunkten der O-O Verbindungslinie, beträgt 586 pm. Die y-Achsen der betreffenden Moleküle bilden einen Winkel von 73°. Moleküle mit parallel ausgerichteten y-Achsen in der Einheitszelle haben einen Abstand von 860 pm.

Ein Beispiel starker Resonanzwechselwirkung liegt beim ersten Elektronenübergang des Tetracens vor [102]: hier ist die Oszillatorstärke des Übergangs mehr als doppelt so groß wie beim $\pi-\pi^*$ Übergang von $Sb(acac)Cl_4$, und die Tetracenmoleküle sind im Kristall günstig angeordnet, mit einem kürzesten Abstand von ca. 370 pm innerhalb der Elementarzelle [103]. Die Davydov-Aufspaltung bei Tetracen beträgt ungefähr 700 cm^{-1}. Aufgrund der deutlich größeren Molekülabstände und der geringeren Oszillatorstärke sollte eine Davydov-Aufspaltung bei $Sb(acac)Cl_4$ wesentlich kleiner sein.

3) Wenn die beiden Banden bei 31200 und 32500 cm^{-1} reine Davy-

dov-Komponenten wären, müßten sie vollständig in c- und b-Richtung polarisiert sein. Eine Umrechnung auf x- und y-Polarisation (vgl. Kap. 6.1) müßte dann zu einer Verringerung des Polarisationsgrades führen und nicht zu der beobachteten stärkeren Polarisation.

4) Gegen eine deutliche Davydov-Aufspaltung spricht auch die große Ähnlichkeit zwischen dem Lösungsspektrum und der Summe der a-, b- und c-Kristallspektren.

Zur Interpretation der Spektren von $Sb(acac)Cl_4$ kann man also davon ausgehen, daß die Davydov-Aufspaltung klein ist und näherungsweise vernachlässigt werden kann.

6. Interpretation der Meßergebnisse

6.1. Bandenanalysen

Ziel der Bandenanalysen ist es, Anzahl, möglichst genaue energetische Lagen und ungefähre Intensitätsverhältnisse der in Richtung der x-, y- bzw. z-Achse des Komplexes polarisierten Übergänge (vgl. Kap. 5.2) festzustellen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Wechselwirkung zwischen den Komplexen im Kristall in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Der Vergleich zwischen Kristallspektren und Lösungsspektren (vgl. Kap. 4.3) sowie die genauere Analyse für $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ und $Sb(acac)Cl_4$ (vgl. Kap. 5.5) bestätigen diese Annahme.

Zur Reduktion der Parameterzahl ist es zweckmäßig, vor Beginn der Bandenanalysen die gemessenen Kristallspektren wenn möglich in Spektren umzurechnen, die in Richtung der Molekülachsen polarisiert sind. Fällt wie in den vorliegenden Beispielen (s.u.) eine der Molekülachsen mit einer kristallographischen Achse zusammen, und sind in der Ebene senkrecht dazu die Molekülachsen gegen die kristallographischen Achsen um einen Winkel w verdreht, so gilt ein Zusammenhang der Form

$$E(i) = (\cos^2 w - \sin^2 w)^{-1}(E(l)\cos^2 w - E(m)\sin^2 w)$$
$$E(j) = (\cos^2 w - \sin^2 w)^{-1}(E(m)\cos^2 w - E(l)\sin^2 w) \qquad (6.1)$$

E: Extinktion
i, j: Molekülachsen
l, m: kristallographische Achsen
w: Winkel zwischen i und l bzw. zwischen j und m

Gleichung (6.1) ist eine Näherung für genügend schwach absorbierende Kristalle (vgl. Kap. 5.5). Mit (6.1) wurden die in den Abbildungen 6.1 und 6.2 dargestellten Spektren von $[HNEt_3]$-$[Sn(acac)Cl_4]$ (i=x, j=z, l=a, m=c, w=35.7°) und von $Sb(acac)Cl_4$ (i=x, j=y, l=c, m=b, w=37.5°) berechnet (Kristallspektren s. Abb. 4.6 und 4.9). Als Ursache der in Abb. 6.2 auftretenden negativen Extinktionen müssen zunächst Meßfehler angenommen werden (vgl. Kap. 4.3). Möglicherweise ist auch die Näherung genügend schwachen Dichroismus zwischen 30000 und 35000 cm^{-1} nicht mehr gut

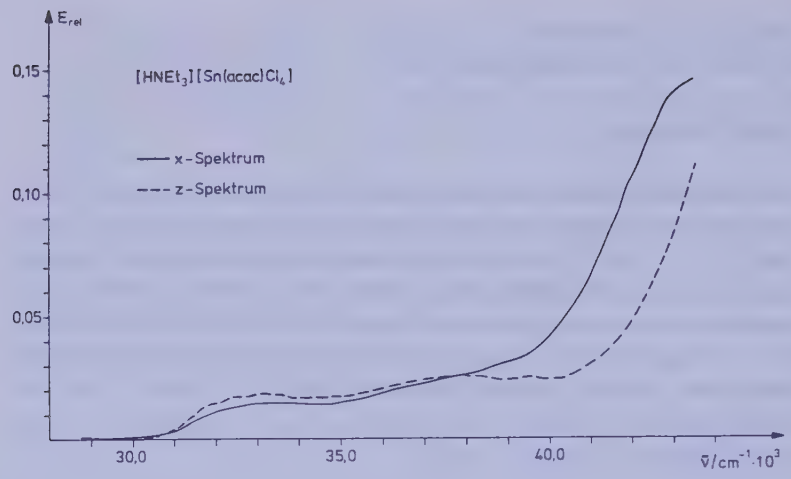

Abb. 6.1: x- und z-Spektrum von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$, berechnet nach (6.1) aus den gemessenen a- und c-Spektren. Die relativen Intensitäten der beiden Spektren sind jedoch unsicher: sie mußten mit Hilfe der Ganguntersciede abgeschätzt werden, weil die sehr starke Absorption in b-Richtung an den dickeren Kristallen nicht mehr gemessen werden konnte (vgl. Kap. 4.2 und 4.3).

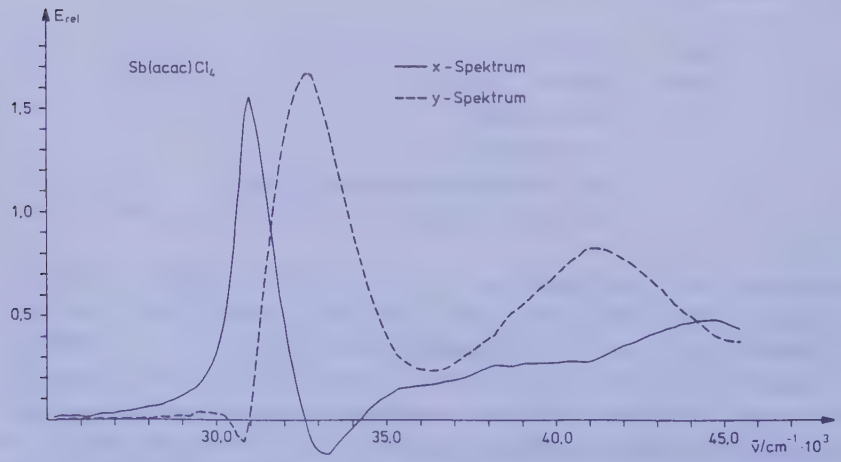

Abb. 6.2: x- und y-Spektrum von $Sb(acac)Cl_4$, berechnet nach (6.1) aus den gemessenen b- und c-Spektren.

a) Gaußverteilung

b) logarithmische Normalverteilung

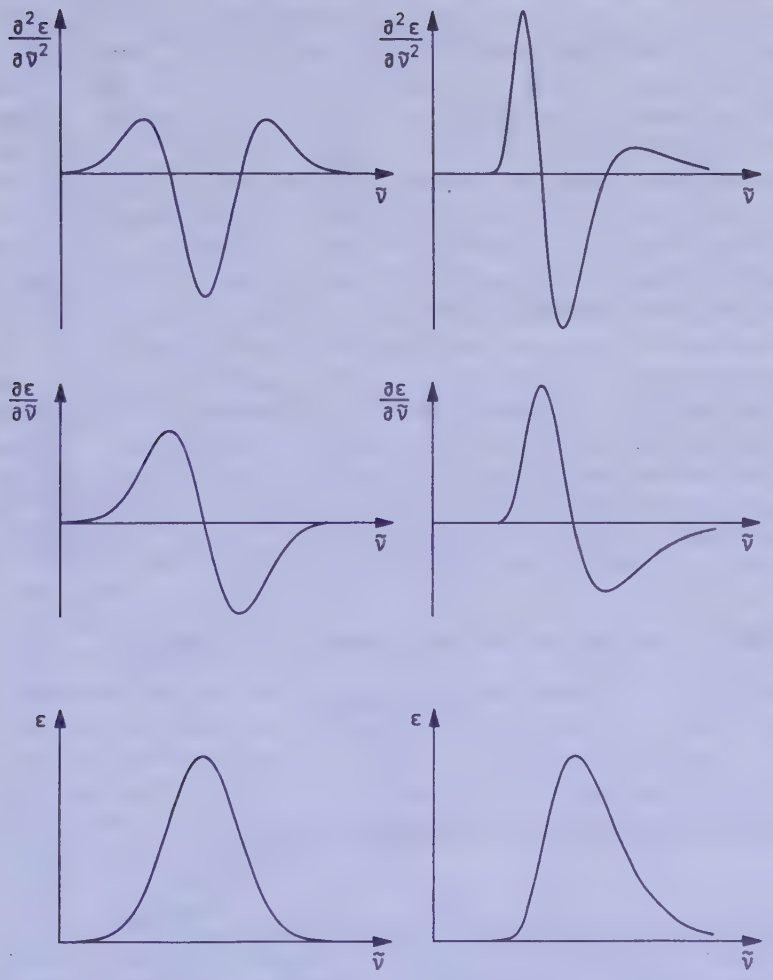

Abb. 6.3: a) Eine Gaußverteilung und ihre erste und zweite Ableitung nach der Wellenzahl.
b) Eine logarithmische Normalverteilung mit deutlicher Asymmetrie (ρ=1.5) und ihre erste und zweite Ableitung nach der Wellenzahl.

(vgl. Kap. 5.5, optisch aktive absorbierende Kristalle).

Wegen fehlender Feinstrukturauflösung können aus den Spektren nicht die theoretischen Parameter einer vibronischen Intensitätsverteilung ermittelt werden (für einen Übergang mit einer "accepting mode": Lage des 0-0 Übergangs, Intensität, Schwingungsfrequenz im Grundzustand sowie im angeregten Zustand, Potentialkurvenverschiebung). Eine Intensitätsverteilung, bei der keine Schwingungsstruktur aufgelöst ist, wird im allgemeinen asymmetrisch sein und kann im Grenzfall genügend großer Potentialkurvenverschiebung durch eine Gaußsche Normalverteilung angenähert werden (vgl. Kap. 5.4). Wenn die Asymmetrie einer Bande beträchtlich ist, werden bei einem Fit mit einer Gaußkurve zusätzliche Übergänge vorgetäuscht. Barker und Fox geben in ihrem Review [104] als die am häufigsten benutzten asymmetrischen Funktionen die Gaußfunktion mit zwei verschiedenen Halbwertsbreiten und die logarithmische Normalverteilung an. Siano und Metzler [105] zeigten, daß bei einer gleichen Anzahl von Parametern die Momente der logarithmischen Normalverteilung besser mit empirischen Momenten einiger Spektren organischer Moleküle sowie mit Momenten, die bei Anregung einer totalsymmetrischen "accepting mode" im Rahmen der "crude" Born-Oppenheimer Näherung erhalten werden, übereinstimmen.

Die Spektren wurden zum Vergleich sowohl mit Gaußkurven

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \varepsilon_o \exp\left[- \frac{(\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu})^2 4 \ln 2}{\delta^2} \right] \qquad (6.2)$$

als auch mit logarithmischen Normalverteilungen

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon_o b}{\tilde{\nu} - a} \exp\left[- \frac{c^2}{2} \right] \exp\left(- \frac{1}{2c^2} \left[\ln \frac{\tilde{\nu} - a}{b} \right]^2 \right) \qquad (6.3)$$

$$\text{für } \tilde{\nu} > a, \quad \varepsilon(\tilde{\nu}) = 0 \text{ für } \tilde{\nu} < a,$$

analysiert, vgl. Abb. 6.3. Dabei sind

$a = \tilde{\nu}_o - \delta [\rho / (\rho^2 - 1)]$,

$b = \delta [\rho / (\rho^2 - 1)] \exp(c^2)$,

$c = (\ln \rho) \cdot (2 \ln 2)^{-1/2}$,

$\tilde{\nu}_o$: Lage des Maximums,

ε_0: maximaler Extinktionskoeffizient,
δ: Halbwertsbreite (Breite der Bande bei $\varepsilon_0/2$, $\tilde{\nu}_2-\tilde{\nu}_1$),
ρ: Asymmetrie, $(\tilde{\nu}_2-\tilde{\nu}_0)/(\tilde{\nu}_0-\tilde{\nu}_1)$.
Die fünf theoretischen Bandenparameter für Anregung einer Schwingungsmode (Lage des 0-0 Übergangs, Intensität, Schwingungsfrequenz im Grundzustand sowie im angeregten Zustand und Potentialkurvenverschiebung) lassen sich natürlich nicht aus den vier Parametern der logarithmischen Normalverteilung gewinnen. In dem einfachen, von Siano benutzten Modell [105] wird jedoch die Asymmetrie eins und man erhält die Momente einer Gaußkurve, wenn die Schwingungsfrequenzen im Grund- und angeregten Zustand gleich sind. Dies sollte aber nur für genügend große Potentialkurvenverschiebungen gelten (vgl. Kap. 5.4).

Ein kritischer Punkt bei Bandenanalysen ist die Wahl der Startparameter. Lediglich bei nahezu freistehenden Banden können die Parameter direkt im Spektrum abgelesen werden. Als Hilfe zur Abschätzung der Lagen überlappender Banden können erste und zweite Ableitungen der Spektren berechnet werden. Wie in Abb. 6.3 zu sehen ist, nimmt die zweite Ableitung einer Gaußkurve an der Stelle des Funktionsmaximums einen Minimalwert an (proportional zu ε_0 und umgekehrt proportional zu δ), während bei einer logarithmischen Normalverteilung das Minimum der zweiten Ableitung etwas gegenüber dem Maximum der Funktion verschoben ist. In beiden Fällen sind die Breiten der negativen Peaks gegenüber den Halbwertsbreiten der Funktionen verringert, so daß eine genauere Lokalisierung von $\tilde{\nu}_0$ möglich wird. Das Verfahren ist nur nützlich, wenn die Banden nicht zu stark überlappen und die Spektren nicht verrauscht (bzw. geglättet) sind.

Um die Spektren in Gaußkurven oder alternativ in logarithmische Normalverteilungen zu zerlegen, wurde ein Computerprogramm entwickelt, welches ausgehend von den gewählten Startparametern in einem iterativen Verfahren die Summe der Fehlerquadrate minimiert. Dabei wurden zwei verschiedene Algorithmen benutzt, die beide alle Parameter gleichzeitig variieren:
1) Um das Problem auf die Lösung eines simultanen linearen Gleichungssystems für die Parameteränderungen zurückzuführen, werden die berechneten Extinktionswerte am Punkt der Startparameter in eine Taylorreihe entwickelt, welche bereits nach der ersten Ord-

nung abgebrochen wird, und die partiellen Ableitungen der Summe der Fehlerquadrate nach den Parameteränderungen werden gleich Null gesetzt [104, 106]. Bei genügend guter Startnäherung und einer nicht zu großen Anzahl von Parametern konvergiert dieses Verfahren sehr schnell. Sind die Startparameter schlechter gewählt, kann Divergenz auftreten. In diesen Fällen kann häufig durch eine Dämpfung der Parameteränderungen wieder Konvergenz erzielt werden.
2) Falls das obige Verfahren trotz Anwendung der Dämpfungen divergiert, wird ein vom Rechenzentrum der Universität Düsseldorf in der Bibliothek IMSL zur Verfügung gestelltes Programm namens ZXCGR aufgerufen, welches nach der Methode konjugierter Gradienten die Summe der Fehlerquadrate minimiert. Zu übergeben sind Funktionswert und Gradient für den jeweiligen Parametersatz. Dieses Iterationsverfahren konvergiert zwar langsamer, ist aber auch für schlechtere Startnäherungen und für eine größere Anzahl von Parametern geeignet.

Die Datenpunkte waren äquidistant in den Wellenzahlen mit Abständen von 75 cm^{-1}, und es wurde keine Wichtung durchgeführt. Als Kriterium für ein Minimum dienten beim Verfahren 1) das Unterschreiten einer festgesetzten Grenze für die Summe der Fehlerquadrate oder für weitere errechnete Parameteränderungen, und beim Verfahren 2) das Erreichen eines sehr kleinen vorgegebenen Wertes der Summe der Gradienten. Ferner war als Abbruchskriterium eine maximale Iterationszahl gewählt.
Um sicherzustellen, daß nicht ein Nebenminimum gefunden wurde, mußten bei jedem Spektrum mit einer angenommenen Anzahl von Banden mehrere Programmläufe mit deutlich unterschiedlichen Startparameterkonstellationen durchgeführt werden. Die Zuverlässigkeit der Lösungen nimmt bei steigender Überlappung der Banden rasch ab. Gesucht wird nicht das absolute Minimum der Summe der Fehlerquadrate, sondern ein physikalisch sinnvoller Parametersatz. Die Anzahl der Banden und Startparameter sollte dabei möglichst gering sein, und der Fit ist akzeptabel, wenn er im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Spektrum übereinstimmt.

In Tabelle 6.1 sind ausgewählte Ergebnisse der Bandenanalysen zusammengestellt, die für minimale Banden- und Parameteranzahl mit physikalisch sinnvollen Parameterwerten erhalten wurden. Die auf-

geführten ε_o-Werte ergeben sich, wenn man zur Bandenanalyse von den normierten Kristallspektren, wie sie in Kap. 4.3 angegeben sind, ausgeht und die Spektren, die auf Polarisation in Richtung von Molekülachsen umgerechnet wurden, nicht neu normiert. Die aus den Bandenparametern berechneten Flächen $\int \varepsilon(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ ermöglichen die Bestimmung relativer Oszillatorstärken verschiedener Übergänge eines Moleküls. Um einen ungefähren Vergleich zwischen Oszillatorstärken $f = 4.315\ 10^{-9} \int \varepsilon(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ verschiedener Moleküle durchführen zu können, wurden die normierten Extinktionen der Kristallspektren mit den Extinktionskoeffizienten der Lösungsspektren korreliert. Dabei wurde vorausgesetzt, daß sich die Extinktionskoeffizienten beim Übergang von der Lösung zum Kristall bei allen Substanzen in annähernd gleicher Weise ändern.

Zu den einzelnen Verbindungenen sind folgende Anmerkungen zu machen:

[HNEt$_2$][Sn(acac)Cl$_4$]: x- und z-Spektren (Abb. 6.1) wurden nicht analysiert, weil der Fuß der steil ansteigenden Absorption nur sehr ungenau abzuschätzen ist und sich zudem Polarisationsfehler (Anteile von y-polarisierter Absorption) im Gebiet sehr geringer Extinktion bemerkbar machen. Die deutlich asymmetrische Bande des y-Spektrums läßt sich mit zwei Gaußkurven, die einen Abstand von 1100 cm^{-1} haben, nicht besser anpassen als mit einer logarithmischen Normalverteilung. Das gleiche gilt für das y-Spektrum von [Hpip][Sn(acac)Cl$_4$], vgl. Abb. 6.4.

Tab. 6.1: Ausgewählte Ergebnisse der Bandenanalysen, Diskussion siehe Text.
Angegeben sind $\tilde{\nu}_o$ und $\delta/10^3$cm^{-1} sowie ε_o entsprechend den normierten Extinktionen der Kristallspektren.
Die Flächen wurden aus den aufgeführten Bandenparametern berechnet zu $(\pi/4\ln 2)^{1/2} \cdot \varepsilon_o \cdot \delta$ für eine Gaußkurve und $(2\pi)^{1/2} \cdot \varepsilon_o b \cdot c \cdot \exp(-0.5\ c^2)$ für eine logarithmische Normalverteilung. Sie dienen dem Vergleich von Übergangswahrscheinlichkeiten innerhalb eines Komplexes.
Oszillatorstärken f wurden abgeschätzt (mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten der Lösungsspektren), um einen ungefähren Vergleich von Übergangswahrscheinlichkeiten verschiedener Komplexe zu ermöglichen.

Substanz	Polarisation	$\tilde{\nu}_o$	δ	ε_o	ρ	Fläche	f
[$HNEt_3$]							
[Sn(acac)Cl_4]	y	32.2	3.0	1.0	1.6	3.29	0.15
[Hpip]							
[Sn(acac)Cl_4]	y	32.1	2.9	1.0	1.5	3.17	0.15
[$HNEt_3$]	x[1]	35.6	4.8	0.2		1.14	0.05
[Sn(acac)Br_4]		43.6	4.7	0.3		1.26	0.05
	y	31.7	3.0	1.0	1.7	3.34	0.14
		40.1	6.7	0.3	1.2	1.99	0.08
	z[1]	32.9	4.8	0.1		0.29	0.01
		40.4	7.0	0.4		2.69	0.11
Sb(acac)Cl_4	x	29.4	2.6	0.1		0.36	0.007
		31.1	1.3	1.4		1.98	0.04
		37.7	4.1	0.2		0.90	0.02
		44.5	7.5	0.5		3.84	0.07
	y	32.6	2.5	1.7	1.5	4.68	0.09
		41.2	6.7	0.8	1.2	5.73	0.10
	z	29.7	6.1	0.04	1.1	0.24	0.004
		32.2	3.3	0.3	1.4	1.19	0.02
		41.7	8.3	0.6	1.1	5.24	0.10
[$HNEt_3$]	y	26.4	1.8	1.0	1.9	2.06	0.05
[Sn(trop)Cl_4]		39.1	3.3	1.4	1.4	5.14	0.13
[$HNEt_3$]	y	26.1	1.9	1.0	2.0	2.07	0.05
[Sn(trop)Br_4]		38.4	3.3	0.8	1.4	3.01	0.07
		39.5	8.6	0.7	1.1	6.29	0.14

[1] berechnet aus den a- und c-Spektren unter der Annahme, daß der Winkel w zwischen den Molekül- und den kristallographischen Achsen wie beim analogen Chlorokomplex 35.7° beträgt. Die erhaltenen Bandenparameter sind entsprechend unsicher.

$[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$: Das y-Spektrum läßt sich in zwei asymmetrische Banden zerlegen, vgl. Abb. 6.5, während bei etwa gleich großem Fehler drei Gaußkurven benötigt werden und zudem die Halbwertsbreite der bei ca. 40100 cm^{-1} liegenden Gaußkurve fast 10000 cm^{-1} beträgt. Die intensive, stark asymmetrische Absorption ähnelt denen der $[Sn(acac)Cl_4]$-Verbindungen sehr und ist lediglich um etwa 500 cm^{-1} rotverschoben. Die Parameter der zweiten, bei ungefähr 40100 cm^{-1} liegenden Bande sind unsicherer, weil sich zum ferneren UV hin ein Absorptionsanstieg überlagert. Für die Programmläufe wurden Datenpunkte aus dem Bereich von 28300 bis 42000 cm^{-1} verwendet. Die x- und z-Spektren wurden unter der Annahme w=35.7° aus den a- und c-Spektren berechnet. Sie sind in Abb. 6.6 dargestellt. Die genaue Größe des Winkels ist unbekannt, jedoch zeigten Rechnungen mit variierendem Winkel, daß bei Winkeln zwischen 34 und 38° die Spektren am besten in verschieden polarisierte Banden aufgetrennt werden. Wegen der Unsicherheit der berechneten x- und z-Spektren erfolgten Bandenanalysen nur mit Gaußkurven. Mit Sicherheit sind je Spektrum zwei Gaußkurven erforderlich.

$Sb(acac)Cl_4$: Beim x-Spektrum (Abb. 6.7) bringt eine Analyse mit logarithmischen Normalverteilungen keinen Vorteil. Die Parameter der beiden langwelligsten Banden sind vermutlich zuverlässiger als die der beiden kurzwelligsten. Das y-Spektrum (Abb. 6.8) läßt sich wieder besser mit logarithmischen Normalverteilungen anpassen. Die beiden Absorptionen überlagern sich nur wenig, so daß die Parameter ziemlich genau bestimmt werden können. Das z-Spektrum ist schwieriger zu analysieren. Im einfachsten Lösungsansatz liegen drei Banden vor, von denen dann die mittlere eine merkliche Asymmetrie aufweisen muß (Abb. 6.9).

$[HNEt_3][Sn(trop)Cl_4]$: Daß der niedrigste $\pi-\pi^*$ Übergang des Tropolonats y-polarisiert ist, ergeben sowohl die in Kap. 5.1 angeführten theoretischen Untersuchungen von Tropolonat [82, 83] als auch CD-Messungen bei $[Si(trop)_3]^+$ [82], teilweise polarisierte Absorptionsspektren von Tropolonat in gestreckter Polyvinylalkohol-Folie [107] sowie CD-Spektren von in β-Cyclodextrin eingeschlossenem Tropolonat [108]. Dieser Übergang wird in den Kristallspektren der Tropolonatkomplexe, welche in Kap. 4.3 mit 1 bezeichnet sind, mit sehr starker Polarisation gefunden. Daher

werden die 1-Spektren der Tropolonatkomplexe als y-Spektren zugeordnet. Die beiden starken Absorptionen des y-Spektrums von [HNEt$_3$][Sn(trop)Cl$_4$] können in ihrer Bandenform zufriedenstellend durch logarithmische Normalverteilungen angeglichen werden, wenn man zunächst die Feinstruktur vernachlässigt. Das Ergebnis der Bandenanalyse wird von Abbildung 6.10 veranschaulicht. Die Feinstruktur der beiden Absorptionsbanden kann auch mit zwei Gaußkurven je Bande nicht besser erhalten werden.

[HNEt$_3$][Sn(trop)Br$_4$]: Die erste, auch hier freistehende Bande gleicht der des analogen Chlorokomplexes sehr. Die Analyse des anderen Spektralgebietes wird dadurch erschwert, daß das gemessene Spektrum mit einer ansteigenden Absorption endet, deren Einfluß schlecht eliminiert werden kann, und daß die beiden mindestens erforderlichen Banden stark überlappen. Die angegebenen Parameter für die beiden letzten Banden sind daher sehr ungenau.

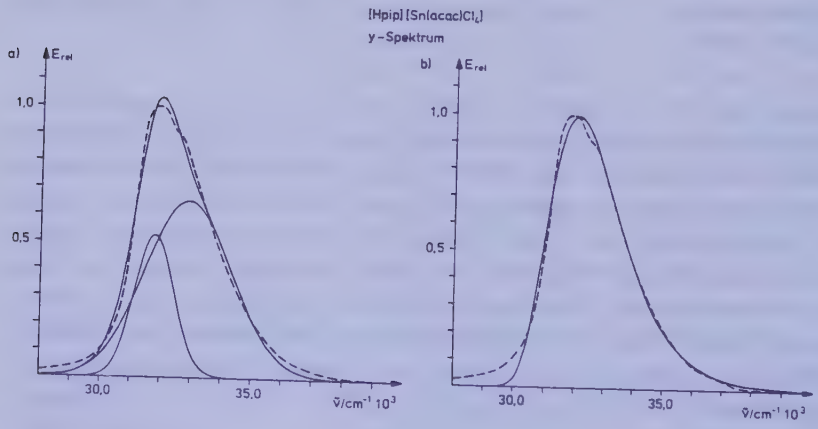

Abb. 6.4: Vergleich zwischen gemessenem (gestrichelt) und berechnetem y-Spektrum (durchgezogen) von [Hpip][Sn(acac)Cl$_4$].
a) Analyse mit zwei Gaußkurven (ε_o, δ, $\tilde{\nu}_o$: 0.5, 1.5, 31.8 und 0.7, 3.4, 32.9).
b) Analyse mit einer logarithmischen Normalverteilung (ε_o, δ, $\tilde{\nu}_o$, p: 1.0, 2.9, 32.1, 1.5).
Beide Analysen wurden für den Bereich von 29400 bis 39400 cm^{-1} durchgeführt.

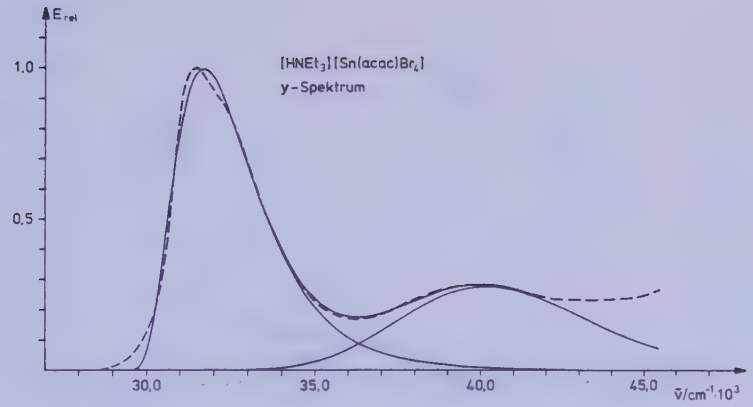

Abb. 6.5: Zerlegung des y-Spektrums von $[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$ (gestrichelt) in zwei logarithmische Normalverteilungen mit den in Tab. 6.1 angegebenen Parametern. Zur Analyse wurden Datenpunkte bis 42000 cm^{-1} berücksichtigt.

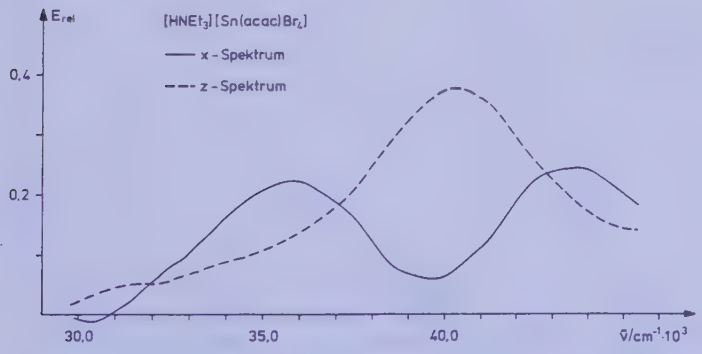

Abb. 6.6: x- und z-Spektrum von $[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$, berechnet nach (6.1) aus den gemessenen a- und c-Spektren unter der Annahme $w = 35.7°$.

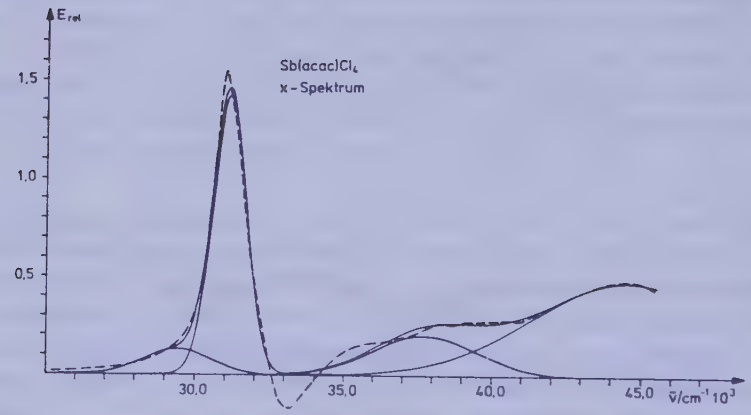

Abb. 6.7: Zerlegung des x-Spektrums von $Sb(acac)Cl_4$ in vier Gauß-kurven, Parameter wie in Tab. 6.1 angegeben.

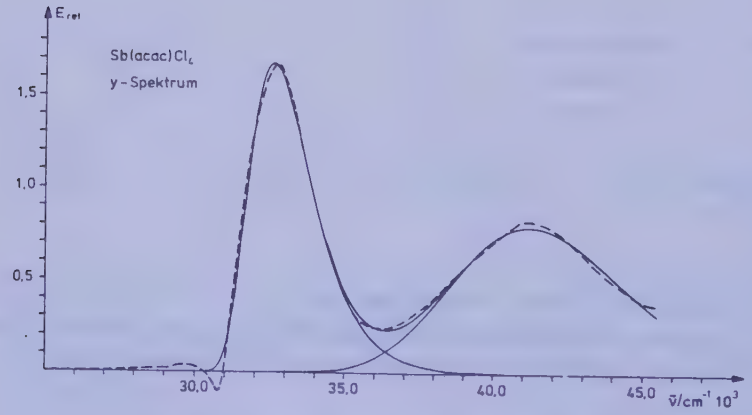

Abb. 6.8: Zerlegung des y-Spektrums von $Sb(acac)Cl_4$ in die in Tab. 6.1 aufgeführten logarithmischen Normalverteilungen.

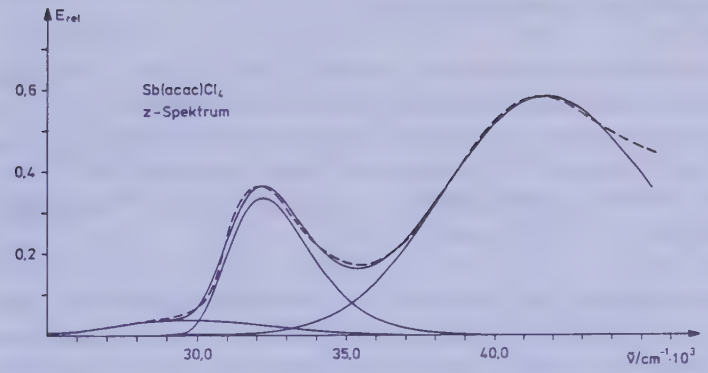

Abb. 6.9: Zerlegung des z-Spektrums von $Sb(acac)Cl_4$ in die in Tab. 6.1 aufgeführten logarithmischen Normalverteilungen. Zur Analyse wurden Datenpunkte bis 44000 cm^{-1} berücksichtigt.

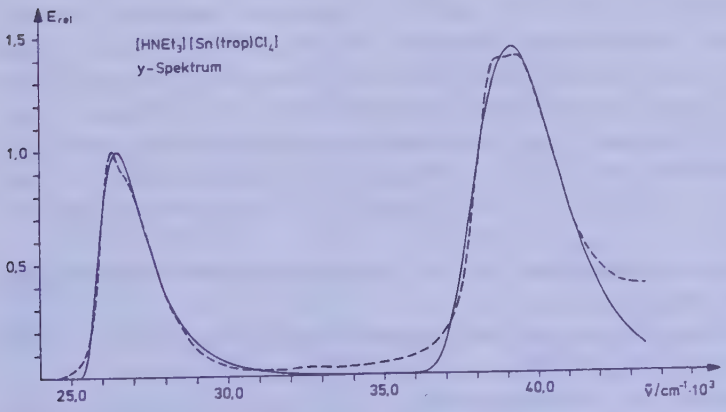

Abb. 6.10: Zerlegung des y-Spektrums von $[HNEt_3][Sn(trop)Cl_4]$ (gestrichelt) in zwei logarithmische Normalverteilungen mit den in Tab. 6.1 angegebenen Parametern. Zur Analyse wurden Datenpunkte bis 41500 cm^{-1} berücksichtigt.

6.2. Am Chelatliganden lokalisierte Übergänge

Die in diesem und im folgenden Kapitel getroffenen Zuordnungen sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

Im Meßbereich können folgende am Liganden lokalisierte Übergänge auftreten: bei den Acetylacetonaten ein y-polarisierter $\pi-\pi^*$ und ein x-polarisierter $n-\pi^*$ Übergang, bei den Tropolonaten je zwei y- bzw. z-polarisierte $\pi-\pi^*$ sowie zwei x-polarisierte $n-\pi^*$ Übergänge. Die $\pi-\pi^*$ Übergänge werden mit deutlich höherer Intensität erwartet als die $n-\pi^*$ Übergänge.

Alle Kristallspektren der Monoacetylacetonatkomplexe weisen eine intensive, y-polarisierte Absorptionsbande auf, welche zwischen 31700 und 32600 cm^{-1} liegt, eine Halbwertsbreite von etwa 3000 cm^{-1} besitzt und eine deutliche Asymmetrie zeigt (vgl. Tab. 6.1 und das qualitative Ergebnis für $Sb(acac)Me_2Br_2$). Diese Bande wird der niedrigsten $\pi-\pi^*$ Anregung zugeordnet. Ihre energetische Lage fällt in den nach Berechnungen zu erwartenden Bereich ([77, 78, 79, 80, 81], vgl. Kap. 5.1) und ist gegenüber den Absorptionsmaxima von Na(acac) und $B(acac)F_2$ (34000 bzw. 34600 cm^{-1}, vgl. Tab. 4.1) nur um rund 2000 cm^{-1} verschoben. Ein Wechsel des Halogenliganden in den $[Sn(acac)X_4]^-$-Komplexen verursacht nur eine geringe Verschiebung (Chlorid: 32200 cm^{-1}, Bromid: 31700 cm^{-1}). Die $\pi-\pi^*$ Energie wächst mit der effektiven Ladung des Zentralions. Bandenanalysen des Lösungsspektrums von Na(acac) bzw. $B(acac)F_2$ mit einer logarithmischen Normalverteilung ergaben ähnliche Halbwertsbreiten und Asymmetrien: 3700 bzw. 3400 cm^{-1} und 1.4 bzw. 1.5. Die Oszillatorstärke fällt in der Reihe der Verbin-

Tab. 6.2: Zuordnungen der in den Kristallspektren beobachteten Übergänge. Angegeben sind:
die Polarisationsrichtung Pol. des Übergangs bezüglich der Molekülachsen (vgl. Abb. 5.1);
die Wellenzahl des Bandenmaximums $\tilde{\nu}_0$, die Halbwertsbreite δ (beide /$10^3 cm^{-1}$) sowie die abgeschätzte Oszillatorstärke f, welche aus Tab. 6.1 der Bandenanalysen übernommen wurden;
die Termbezeichnung des angeregten Zustands $^{2s+1}\Gamma$;
der hauptsächliche Charakter des Übergangs Char. (CT steht für Charge Transfer).

Substanz	Pol.	$\tilde{\nu}_o$	δ	f	$^{2S+1}\Gamma$	Char.
[HNEt$_3$]	x	ca. 37.0			$^3B_1$	CT Cl-Sn
[Sn(acac)Cl$_4$]	y	32.2	3.0	0.15	$^1B_2$	π-π*
	z	ca. 37.0			$^3A_1$	CT Cl-Sn
[Hpip]						
[Sn(acac)Cl$_4$]	y	32.1	2.9	0.15	$^1B_2$	π-π*
[HNEt$_3$]	x[1]	35.6	4.8	0.05	$^1B_1$	CT Br-Sn
[Sn(acac)Br$_4$]		43.6	4.7	0.05	$^1B_1$	CT Br-Sn
	y	31.7	3.0	0.14	$^1B_2$	π-π*
		40.1	6.7	0.08	$^1B_2$	CT Br-Sn
	z[1]	32.9	4.8	0.01	$^3A_1$	CT Br-Sn
		40.4	7.0	0.11	$^1A_1$	CT Br-Sn
Sb(acac)Cl$_4$	x	29.4	2.6	0.007	$^1B_1$	n-π*
		31.1	1.3	0.04	$^1B_1$	CT π-Sb
		37.7	4.1	0.02	$^1B_1$	CT Cl-Sb
		44.5	7.5	0.07	$^1B_1$	CT Cl-Sb
	y	32.6	2.5	0.09	$^1B_2$	π-π*
		41.2	6.7	0.10	$^1B_2$	CT Cl-Sb
	z	29.7	6.1	0.004	$^3A_1$	CT Cl-Sb
		32.2	3.3	0.02	$^1A_1$	CT O-Sb
		41.7	8.3	0.10	$^1A_1$	CT Cl-Sb
[HNEt$_3$]	x	ca. 28.0			$^1B_1$	n-π*[2]
[Sn(trop)Cl$_4$]		ca. 36.0			$^1B_1$	n-π*[2]
	y	26.4	1.8	0.05	$^1B_2$	π-π*
		39.1	3.3	0.13	$^1B_2$	π-π*
[HNEt$_3$]	x	ca. 37.0			$^1B_1$	CT Br-Sn
[Sn(trop)Br$_4$]		ca. 44.0			$^1B_1$	CT Br-Sn
	y	26.1	1.9	0.05	$^1B_2$	π-π*
		38.4	3.3	0.07	$^1B_2$	π-π*
		39.5	8.6	0.14	$^1B_2$	CT Br-Sn

[1] berechnet aus den a- und c-Spektren unter der Annahme, daß der Winkel w zwischen den Molekül- und den kristallographischen Achsen wie beim analogen Chlorokomplex 35.7° beträgt. Die erhaltenen Bandenparameter sind entsprechend unsicher.
[2] unsicher.

dungen mit Natrium (0.35), Bor (0.24), Zinn (0.15) und Antimon (0.1).

Die bei den $[Sn(acac)X_4]^-$-Komplexen deutlich hervortretende Schulter an der kurzwelligen Absorptionsflanke (vgl. Abb. 4.6 - 4.8) kann als teilweise aufgelöste Schwingungsstruktur gedeutet werden. Bei einem $\pi-\pi^*$ Übergang wird eine kleine Potentialkurvenverschiebung erwartet, so daß die einzelnen Progressionen kurz sein sollten. Die sehr steile langwellige Absorptionsflanke und ein sehr intensiver negativer Peak in der zweiten Ableitung der Spektren bei 31500 cm^{-1} (Chlorokomplexe) bzw. 31000 cm^{-1} (Bromokomplex) weisen darauf hin, daß der 0-0 Übergang die höchste Intensität besitzt. Für Progressionen stehen allein sechs im Acetylacetonatring lokalisierte a_1-Normalschwingungen zur Verfügung, wenn man nur den Frequenzbereich von 200 bis 1600 cm^{-1} berücksichtigt [25].
Eine Schwingungsstruktur fanden auch Ohno und Kato in Absorptionsspektren von Acetylaceton sowie von Be-, Zn- und Al-Acetylacetonaten, die bei 77K in Gläsern aufgenommen wurden [65].
Ebenso zeigen die Phosphoreszenzspektren der Acetylacetonate von NH_4^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, In^{3+} und Ga^{3+} in EPA bei 77 K wenig aufgelöste vibronische Struktur [65, 67, 109]. Sahbari et al. haben eine höhere Auflösung der Phosphoreszenz an Kristallpulvern von Acetylacetonaten der zweiten Gruppe bei weniger als 4 K erreicht [109]. Nach der von ihnen durchgeführten Schwingungsanalyse hat der 0-0 Übergang mit Abstand die höchste Intensität, und es werden nie mehr als zwei Quanten einer Schwingung gleichzeitig angeregt.

Die Schulter in den Kristallspektren der Zinnkomplexe kann nicht mit einem zweiten Elektronenübergang erklärt werden: ein hierfür nur in Frage kommender y-polarisierter O-M Charge Transfer Übergang müßte seine Lage in Abhängigkeit vom Zentralion stark än-

dern. Jedoch tritt bei $Sb(acac)Cl_4$ keine y-polarisierte Bande mit niedrigerer Energie als 32000 cm^{-1} auf, und die Lösungsspektren von $Na(acac)$, $B(acac)F_2$ und $[Sn(acac)Cl_4]^-$ gleichen sich sehr. Auch das Fehlen eines O-M Charge Transfer Übergangs in den Spektren der Zinntropolonate spricht gegen eine solche Zuordnung.
Eine Interpretation der intensiven Bande um 32000 cm^{-1} oder ihrer Schulter als $n-\pi^*$ Übergang, wie sie manchmal in der Literatur anzutreffen ist [64, 110, 111], kann aufgrund der Polarisation ausgeschlossen werden.
Eine Davydov-Aufspaltung ist symmetrieverboten (vgl. Kap. 5.5).

Die festgestellte Schwingungsstruktur ist von Bedeutung für die Interpretation der Spektren von Trisacetylacetonaten der Hauptgruppenelemente. Die dort beobachtete Schulter der Absorptionsbande wird auf die Aufspaltung des $\pi-\pi^*$ Übergangs in eine A- und eine E-Komponente (in D_3-Symmetrie) zurückgeführt, welche durch Wechselwirkung zwischen den Chelatringen verursacht wird [66, 78]. Eine wenig aufgelöste Schwingungsstruktur könnte die Bandenform beeinflussen, so daß die Energiedifferenz zwischen Absorptionsmaximum und Schulter nicht der Aufspaltung zwischen A- und E-Komponente entsprechen muß (vgl. auch [65]).

In den y-Spektren der Zinntropolonate werden die nach Berechnungen [82, 83] und Messungen [82, 107, 108] (vgl. Kap. 5.1, 6.1) erwarteten beiden $\pi-\pi^*$ Übergänge beobachtet.

Die erste $\pi-\pi^*$ Bande bei rund 26000 cm^{-1} ist zwar deutlich weniger intensiv ($f=0.05$) und schmaler ($\delta=1800$ bzw. 1900 cm^{-1}) als die entsprechende Absorption der Acetylacetonate, hat aber eine ähnliche Form mit starker Asymmetrie und Schulter an der kurzwelligen Flanke. Die zweiten Ableitungen der Spektren werden von einem sehr intensiven und schmalen negativen Peak bei 26200 bzw. 25900 cm^{-1} dominiert. Die vibronischen Übergänge haben anscheinend geringere Halbwertsbreiten als bei den Acetylacetonaten. Die Struktur der Bande kann wieder Progressionen in totalsymmetrischen Schwingungen zugewiesen werden. Im Tropolonatring gibt es zwischen 300 und 1700 cm^{-1} zehn a_1-Schwingungen [28].
Im Absorptionsspektrum von Tropolon in der Gasphase wurden Progressionen in mehreren Schwingungen nachgewiesen [112, 113], welche alle sehr kurz sind.

In einer Neonmatrix bei etwa 4K zeigen das Fluoreszenzspektrum sowie das Anregungsspektrum von Tropolon hochaufgelöste vibronische Banden [114], wobei der 0-0 Übergang die höchste Intensität hat. Die Situation scheint der bei den Zinntropolonaten sehr zu gleichen, und es ist zu erwarten, daß Absorptions- und auch Emissionsspektren der Tropolonatkomplexe bei tiefer Temperatur besser aufgelöst sein werden als die der Acetylacetonate.

Die Oszillatorstärke der ersten $\pi-\pi^*$ Bande (0.05) hat gegenüber der von K(trop) (0.13 in ethanolischer KOH) noch stärker abgenommen, als dies bei den Acetylacetonaten der Fall war (s.o.). Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden durch kleine Änderungen der Elektronenstruktur stärker beeinflußt als die Übergangsenergien.

Der zweite y-polarisierte $\pi-\pi^*$ Übergang von $[Sn(trop)Cl_4]^-$ liegt bei 39000 cm^{-1}, in guter Übereinstimmung mit der für Tropolonat berechneten Energie von 38800 cm^{-1} [82]. Im Lösungsspektrum wird dieser Übergang von einem wesentlich intensiveren, z-polarisierten überlagert. Ito und Tanaka wiesen den y-polarisierten Übergang im CD-Spektrum von $[Si(trop)_3]^+$ experimentell nach [82]. Im y-Spektrum von $[Sn(trop)Br_4]^-$ findet starke Überlappung zwischen der zweiten $\pi-\pi^*$ Bande und Charge Transfer Absorption statt. Daher sind die beim Chlorokomplex erhaltenen Bandenparameter wesentlich zuverlässiger. Verglichen mit der ersten $\pi-\pi^*$ Bande haben Extinktion und Halbwertsbreite zugenommen, während die Asymmetrie zurückgegangen ist.
Beim Bromokomplex besteht die Möglichkeit, daß der zweite $\pi-\pi^*$ Zustand mit dem zur gleichen irreduziblen Darstellung gehörigen, energetisch recht nahe benachbarten Charge Transfer Zustand mischt. Ein Vergleich der Bandenparameter der y-Spektren von $[Sn(trop)Br_4]^-$ mit denen von $[Sn(trop)Cl_4]^-$ ($\pi-\pi^*$ Bande) sowie von $[Sn(acac)Br_4]^-$ (Br-Sn Charge Transfer Bande) legt nahe, daß dieses Mischen nicht zu großen Verschiebungen der Energieniveaus führt (vgl. Tab. 6.1).

Das senkrecht zum y-Spektrum der Tropolonatkomplexe polarisierte Kristallspektrum enthält offensichtlich nur kleine Anteile der intensiven, z-polarisierten $\pi-\pi^*$ Übergänge (vgl. Kap. 5.1 und Tab. 5.1), welche in den Lösungsspektren zu Maxima bei etwa 31000 und 41000 cm^{-1} führen (vgl. Tab. 4.1). Die in Kapitel 4.3 mit 2

bezeichneten Tropolonatspektren bestehen also vorwiegend aus x-polarisierten Übergängen. Da weder Spektren in der dritten Raumrichtung gemessen werden konnten, noch die Kristallstrukturen und damit die Winkel zwischen Molekül- und Kristallachsen bekannt sind, können die z-polarisierten Absorptionsanteile nicht eliminiert werden. Aus dem 2-Spektrum des Chlorokomplexes im Vergleich zum Lösungsspektrum kann man grob abschätzen, daß vielleicht die beiden n-π^* Übergänge bei rund 28000 und 36000 cm^{-1} liegen und dann geringe Intensität haben.
Für Tropolonate sind keine Berechnungen oder Messungen von n-π^* Energien veröffentlicht. Aufgrund einer CNDO-Rechnung von Na(trop) und photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen von Tl(trop), Htrop und Derivaten des Tropolons ordneten Bruno et al. die energetische Reihenfolge der Molekülorbitale des Tropolonatliganden als $\pi(b_1) > n_+(a_1) > n_-(b_2) > \pi(a_2)$ zu [115]. Diese Reihenfolge würde damit übereinstimmen, daß der erste y-polarisierte $\pi - \pi^*$ Übergang $\pi_4(b_1) - \pi_7(a_2)$ geringere Energie hat als $n_-(b_2) - \pi_7(a_2)$. Perben et al. berechneten mit dem CNDO/S-Verfahren die beiden niedrigsten n-π^* Energien des Tropolons zu 24700 und 36900 cm^{-1} [86], jedoch sollten sich diese Werte bei der Komplexbildung beträchtlich ändern.

In den x-polarisierten Spektren der Zinnacetylacetonate tritt der niedrigste erlaubte n-π^* Übergang nicht hervor. Bei $[Sn(acac)Cl_4]^-$ könnte er im Gebiet oberhalb 30000 cm^{-1} liegen, und hätte dann eine Intensität, die im Vergleich zu den anderen Übergängen äußerst gering wäre. Jedoch stören in diesem Bereich Absorptionen, welche durch Polarisationsfehler verursacht werden, vgl. Abb. 6.1. $[Sn(acac)Br_4]^-$ weist in diesem Gebiet bereits Charge Transfer Absorption auf, vgl. Kap. 6.3.

Im Falle von $Sb(acac)Cl_4$ kann dem ersten, sehr schwachen x-polarisierten Übergang n-π^* Charakter zugeordnet werden. Nach der Bandenanalyse liegt er bei 29400 cm^{-1} mit einer Oszillatorstärke von weniger als 0.01 (s. Tab. 6.1). Die gefundene, vergleichsweise geringe Halbwertsbreite stimmt gut mit einem Übergang von einem nichtbindenden in ein nicht stark antibindendes Orbital überein. Wahrscheinlich erhält der n-π^* Übergang bei $Sb(acac)Cl_4$ durch Mischen von dem nahe benachbarten, wesentlich intensiveren x-polarisierten Übergang (31100 cm^{-1}, f=0.04) zusätzliche Inten-

sität.
Mit einem CNDO-CI-Verfahren erhielten Nakanishi et al. für den niedrigsten $n-\pi^*$ Übergang des Acetylacetonations eine Energie von 23600 cm^{-1} und eine Oszillatorstärke von 0.0002 [81].
Auf der Grundlage von Koopmans Theorem wurden Photoelektronenspektren von Acetylacetonatkomplexen interpretiert [60, 72, 75, 76]. Als Reihenfolge der Orbitalenergien wird $\pi_3 > n_- > n_+$ angegeben (n_+: symmetrische Linearkombination der Sauerstoff-Atomorbitale). Die Differenz der Ionisierungsenergien $I(n_-) - I(\pi_3)$ beträgt zwischen 4000 cm^{-1} (bei Sn(acac)Me_3, [76]) und 10000 cm^{-1} (bei Be(acac)$_2$, [72]). Wären die Orbitalenergien maßgebend für die energetische Reihenfolge der Übergänge, müßte $\pi_3-\pi_4$ ($^1B_2$) geringere Energie besitzen als $n_- - \pi_4$ ($^1B_1$), anders als für Sb(acac)Cl_4 zugeordnet und für $acac^-$ mit einem CNDO-CI Verfahren berechnet [81]. Die energetische Lage $^1B_2 > {}^1B_1$ kann durch den Einfluß genügend starker Elektronenwechselwirkung erklärt werden.

Insgesamt ergibt sich aus den oben getroffenen Zuordnungen folgendes Bild für die Monoacetylacetonat- und Monotropolonatkomplexe von Zinn(IV) und Antimon(V):
1) Man kann in guter Näherung Übergänge zuordnen, welche am Liganden lokalisiert sind und hauptsächlich $\pi-\pi^*$ oder $n-\pi^*$ Charakter besitzen.
2) Der Einfluß von Zentralion und wechselnden Halogenliganden kann als kleine Störung des π-Elektronensystems der Chelatliganden aufgefaßt werden. Die niedrigsten $\pi-\pi^*$ Übergänge werden mit wachsender effektiver Ladung des Zentralions zu höheren Energien verschoben. Dies steht in Einklang mit den theoretischen Untersuchungen von Hanazaki et al. für Acetylacetonate [78].
Die Zunahme der effektiven Ladung des Zentralions zeigt sich auch in einer Abnahme der M-O Bindungslängen (vgl. Kap. 3) und einer wachsenden M-O Schwingungsfrequenz (vgl. Tab. 2.1 und 2.2). Von den Schwingungen des Chelatliganden werden die C-O Schwingungen am meisten verändert, die anderen bleiben ziemlich konstant.
3) Die spektroskopischen Ergebnisse wiesen nicht auf eine merkliche π-Bindung zwischen Chelatligand und Sn(IV) oder Sb(V) hin.
4) Die $\pi-\pi^*$ Übergänge im Liganden zeigen eine asymmetrische Intensitätsverteilung, die unter Vernachlässigung der wenig aufgelösten Schwingungsstruktur mit einer logarithmischen Normalverteilung angenähert werden kann. Die Potentialkurvenverschiebung

ist wahrscheinlich klein.
Die Möglichkeit einer solchen Schwingungsstruktur muß auch bei den Spektren der Trisacetylacetonate (wie $Al(acac)_3$, $[Si(acac)_3]^+$) berücksichtigt werden, wenn die durch intramolekulare Wechselwirkung verursachte Aufspaltung des $\pi-\pi^*$ Übergangs bestimmt werden soll.
5) Die $n-\pi^*$ Übergänge im Liganden haben wesentlich geringere Intensitäten als die $\pi-\pi^*$ Übergänge und werden bei den Zinnacetylacetonaten nicht gefunden, wie auch in der Literatur keine gesicherten Zuordnungen von $n-\pi^*$ Übergängen bei anderen Acetylacetonaten existieren. Einem Übergang von $Sb(acac)Cl_4$ kann hauptsächlich $n-\pi^*$ Charakter zugeordnet werden.

6.3. Charge Transfer Übergänge

Drei Charge Transfer Übergangsmechanismen können unterschieden werden: Hal-M, O-M und π-M. Es brauchen nur Übergänge zum niedrigsten unbesetzten Orbital mit hauptsächlich Metallcharakter (5s, a_1) berücksichtigt zu werden. Damit erhält man sechs von den p_π-Orbitalen ausgehende Hal-M Übergänge, zwei in jeder Polarisationsrichtung, je einen y- und z-polarisierten O-M und einen x-polarisierten π-M Übergang (vgl. Kap. 5.1, 5.3).

Die Kristallspektren von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ und [Hpip]-$[Sn(acac)Cl_4]$ (Abb. 4.6 und 4.7) weisen außer der $\pi-\pi^*$ Bande in den verschiedenen Raumrichtungen eine jenseits von 40000 cm^{-1} ansteigende Absorption auf, deren Maximum außerhalb des Meßbereiches liegt. Die in den x- und z-Spektren des Triethylammoniumsalzes auftretenden sehr schwachen Absorptionen bei ca. 37000 cm^{-1} können eventuell als Singulett-Triplett Übergänge (Cl-Sn) gedeutet werden.
Das y-Spektrum von $[HNEt_3][Sn(trop)Cl_4]$ besteht auch nur aus $\pi-\pi^*$ Banden, und weder im z-Spektrum (vorwiegend x-polarisiert, s. Kap. 6.2) noch im Lösungsspektrum zeigen sich Charge Transfer Banden merklicher Intensität.

Bei den analogen Bromokomplexen des Zinns werden Charge Transfer Übergänge vom Brom zum Zinn erwartet. In der Literatur sind Absorptionsspektren von $[NEt_4]_2[SnX_6]$ veröffentlicht [88, 116,

117]. $[SnCl_6]^{2-}$ hat in CH_3CN eine Absorptionsbande bei 43600 cm^{-1}, welche aufgrund von MCD-Messungen [116] einem $t_{1u}(p_\pi) - a_{1g}(5s)$ Übergang zugeordnet werden konnte, und die Banden von $[SnBr_6]^{2-}$ bei 32000 und 35100 cm^{-1} wurden als Komponenten des gleichen, durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Übergangs gedeutet [88, 117]. Die zugehörigen Extinktionskoeffizienten betragen zwischen 9000 und 13000 $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$, die Halbwertsbreiten etwa 6000 cm^{-1}. Der Bromokomplex zeigt noch eine zusätzliche, um eine Größenordnung weniger intensive Absorption bei 26300 cm^{-1} [117], welche wahrscheinlich einem Singulett-Triplett Übergang zuzuordnen ist.
Die vier in Tabelle 6.1 aufgeführten Banden im Bereich von etwa 35600 bis 43600 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten zwischen 5000 und 7000 cm^{-1} (zwei x-, eine y- und eine z-polarisiert) können alle als Br-Sn Charge Transfer Übergänge interpretiert werden. Die z-polarisierte Bande bei 32900 cm^{-1} hat im Vergleich dazu mit Abstand die geringste Oszillatorstärke und könnte Br-Sn Triplett Charakter besitzen.

$[Sn(acac)Cl_4]^-$ zeigt keine entsprechenden Absorptionen. Im y-Spektrum von $[Sn(trop)Br_4]^-$ wird eine ähnliche Bande bei etwa 39500 cm^{-1} gefunden (Tab. 6.1), im vorwiegend x-polarisierten 2-Spektrum (Abb. 4.11) treten Br-Sn Übergänge bei schätzungsweise 37000 und 44000 cm^{-1} auf, welche bei $[Sn(trop)Cl_4]^-$ fehlen.

Damit sind in den Spektren der Zinnkomplexe alle Absorptionsbanden zugeordnet. Es wird also kein Charge Transfer Übergang vom Chelatliganden zum Metall (O-Sn oder π-Sn) beobachtet. Ein solcher dürfte nur wenig verschoben werden, wenn Brom gegen Chlor ausgetauscht wird.

Da die Differenz der optischen Elektronegativitäten von Sb(V) und Sn(IV) ca. 0.3 beträgt, sollten alle niedrigsten Charge Transfer Übergänge von $Sb(acac)Cl_4$ um näherungsweise 9000 cm^{-1} energieärmer sein als die von $[Sn(acac)Cl_4]^-$, wenn Jörgensens Konzept der optischen Elektronegativitäten auch auf O-M oder π-M Übergänge anwendbar ist. Der niedrigste Cl-Sb Übergang sollte dann annähernd die gleiche Lage einnehmen wie die entsprechende Br-Sn Bande.

Der $t_{1u}(p_\pi)$-$a_{1g}(5s)$ Übergang von $[NEt_4][SbCl_6]$ liegt in CH_3CN bei 36900 cm^{-1} mit einem Extinktionskoeffizienten von etwa 8000 l mol^{-1} cm^{-1} und einer Halbwertsbreite von ungefähr 6000 cm^{-1} [116, 117]. Eine weitere, sehr schwache Absorption von $[SbCl_6]^-$, welche wahrscheinlich spinverboten ist, wurde bei 29400 cm^{-1} (ε ungefähr 100) gefunden [117], und ist entsprechend der geringeren Spin-Bahn-Kopplung deutlich weniger intensiv als bei $[SnBr_6]^-$.
Vier Übergänge von $Sb(acac)Cl_4$ im Bereich von ca. 37700 bis 44500 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten zwischen 4000 und 8000 cm^{-1} können als spinerlaubte Cl-Sb Übergänge zugeordnet werden. Die Analogie zu $[Sn(acac)Br_4]^-$ fällt auf: wieder treten zwei x-, eine y- und eine z-polarisierte Bande im Meßbereich auf, die x-polarisierten Banden haben die kleinste und die größte Übergangsenergie, wobei die Differenz ihrer Maxima 7000 bzw. 8000 cm^{-1} beträgt, und der z-polarisierte Übergang ist nur geringfügig energiereicher als der y-polarisierte. Sämtliche Cl-Sb Banden sind gegenuber den Br-Sn Banden um 1000 bis 2000 cm^{-1} blauverschoben. Beachtet man die Meßfehler und die Ungenauigkeit der Bandenanalysen, so stimmen auch die zugehörigen Oszillatorstärken befriedigend überein.
Die erste, sehr schwache Absorption des z-Spektrums kann als Komponente eines Singulett-Triplett Cl-Sb Übergangs gedeutet werden. Die zu einem Triplettzustand gehörigen Komponenten anderer Polarisation (vgl. Kap. 5.2) werden wahrscheinlich durch stärkere Absorptionen überdeckt.

Die oben beschriebene große Ähnlichkeit zwischen den Br-Sn und den Cl-Sb Charge Transfer Absorptionen spricht dafür, daß gleichartige Bindungsverhältnisse in den MX_4-Einheiten von $[Sn(acac)Br_4]^-$ und $Sb(acac)Cl_4$ im Grundzustand sowie in den angeregten (X-M Charge Transfer) Zuständen vorliegen. Die Aufspaltung zwischen den verschiedenen erlaubten Übergängen mit p_π (Hal)-M Charakter weist auf eine deutliche Orbitalwechselwirkung zwischen den Halogenen hin.

Nach diesen Zuordnungen bleiben bei $Sb(acac)Cl_4$ noch zwei Banden zu diskutieren: eine recht intensive, vergleichsweise schmale, x-polarisierte bei 31100 cm^{-1} und eine weniger intensive, breitere, z-polarisierte bei 32200 cm^{-1}.

Der in x-Richtung polarisierte Übergang (Abb. 6.7) unterscheidet

sich durch seine geringere Halbwertsbreite deutlich von den Cl-Sb Banden, auch wenn man eine Verfälschung der Bandenform durch Meßfehler (oder auch durch ein Versagen der Näherung genügend schwachen Dichroismus, welche für optisch aktive absorbierende Kristalle (6.1) zugrunde liegt) berücksichtigt. Eine Zuordnung als am Chelatliganden lokalisierter Übergang scheidet aus, weil bei den anderen Acetylacetonatkomplexen keine entsprechende Bande beobachtet wird.
Nach Tab. 5.1 besteht noch die Möglichkeit der Interpretation als π-Sb Charge Transfer Bande. Damit würde auch die Rotverschiebung beim Wechsel von der Lösung zum Kristall erklärt, vgl. Abb. 4.13. Die optische Elektronegativität von acac würde dann 2.8 bis 2.9 betragen (berechnet 2.84), und der π-Sn Übergang wäre etwa zwischen 39000 und 42000 cm^{-1} zu erwarten. In den x-Spektren der Zinnacetylacetonate wird dort jedoch kein solcher Übergang gemessen. Außer bei den Trisacetylacetonaten der ersten Übergangsreihe wurden noch bei VO_2(acac), dessen Zentralion eine $3d^1$°-Konfiguration besitzt, π-M Charge Transfer Übergänge zugeordnet [118]. Mit dem von Jörgensen angegebenen Wert X_{opt} = 2.0 für Oxokomplexe von V(V) [63] ergibt sich daraus eine optische Elektronegativität von 3.0 für acac, im Vergleich zu 2.7 bei den Übergangsmetallen [89]. Es läßt sich folgern, daß der x-polarisierte Übergang von Sb(acac)Cl_4 bei 31100 cm^{-1} als hauptsächlich π-Sb Charge Transfer Absorption gedeutet werden kann, aber kein auf 0.1 genauer Wert der optischen Elektronegativität von acac angegeben werden kann. Weitere experimentelle Untersuchungen dieses Übergangs an Komplexen mit anderen Zentralionen wären hilfreich.

Bei der Bandenanalyse des z-Spektrums von Sb(acac)Cl_4 mit der minimalen Bandenanzahl erhält man bei ca. 32200 cm^{-1} eine Bande mit deutlicher Asymmetrie (vgl. Abb. 6.9, Kap. 6.1). Allerdings werden die Ergebnisse der Bandenanalyse durch den Fuß einer mit ihrem Maximum jenseits von 45000 cm^{-1} liegenden Absorption verfälscht, und auch Meßfehler (Streuung, Polarisationsfehler) könnten eine zu große Asymmetrie vortäuschen. Die Asymmetrie der π-π^* Bande (Kap. 6.2) ist dagegen wesentlich besser gesichert.
Die Halbwertsbreite der fraglichen Bande ist mit ca. 3300 cm^{-1} geringer als die der Cl-Sb Übergänge. Da zudem im z-Spektrum von $[Sn(acac)Br_4]^-$ keine analoge Bande erscheint, könnte der Übergang O-Sb Charakter haben.

Wenn die Näherungen des teilweise lokalisierten MO-Modells gut genug sind, müßte eine ähnliche Bande auch im Spektrum von $Sb(trop)Cl_4$ auftreten. Leider gelang es nicht, zuverlässige Kristallspektren dieser Substanz zu messen (vgl. Kap. 2.3). Bandenanalysen der Lösungsspektren von $Sb(trop)Cl_4$ in CH_2Cl_2 und in CH_3CN im Bereich von 27000 bis 33000 cm^{-1} ergaben neben den beiden $\pi-\pi^*$ Übergängen eine Bande bei etwa 30400 cm^{-1} (CH_2Cl_2) bzw. 30700 cm^{-1} (CH_3CN) mit einer Oszillatorstärke von ungefähr 0.05. Diese Parameter sind wegen starker Bandenüberlappung unsicher, und außerdem liegen in dem angegebenen Bereich wahrscheinlich auch noch $n-\pi^*$ Absorptionen. Aufgrund der Lösungsspektren von $Sb(trop)Cl_4$ kann jedenfalls nicht ausgeschlossen werden, daß auch hier ein O-Sb Übergang vorliegt.
Aus einer Zuordnung als z-polarisierter O-Sb Übergang von $Sb(acac)Cl_4$ folgt, daß die optische Elektronegativität der nichtbindenden Orbitale der Sauerstoffatome des Acetylacetonatrings ungefähr 2.9 beträgt. Daraus errechnet man die O-Sn Übergangsenergie zu etwa 42000 cm^{-1}. Da die X_{opt}-Werte i.a. nicht mit einer größeren Genauigkeit als 0.1 auf andere Verbindungen übertragen werden können, fällt das Maximum der Bande bei den Zinnkomplexen vielleicht wieder aus dem Meßbereich hinaus.

Die relative Lage der Energieniveaus $^1B_1(\pi_=-Sb) < {}^1A_1(n_+-Sb)$ stimmt zwar überein mit der energetischen Reihenfolge der Orbitale $b_1(\pi_=) > b_2(n_-) > a_1(n_+)$, wie sie aus Photoelektronenspektren zugeordnet wurde (vgl. Kap. 6.2), aber die Energiedifferenz $^1A_1(n_+-Sb) - {}^1B_1(\pi_=-Sb)$ beträgt nur 1100 cm^{-1}, während $b_1(\pi_=)$ nach den Ionisierungsenergien von Acetylacetonatkomplexen wesentlich energiereicher ist als $a_1(n_+)$ (Differenzen zwischen 15000 cm^{-1} bei $Sn(acac)_2Me_2$ [75] und etwa 20000 cm^{-1} bei $Be(acac)_2$ [72]). Wie bei den $n-\pi^*$ und $\pi-\pi^*$ Übergängen (vgl. Kap. 6.2) muß auch hier der Einfluß der Elektronenwechselwirkung entsprechend stark sein.

Der zweite O-Sb Übergang, der von n_- ausgeht, ist mit y-Polarisation erlaubt. Im y-Spektrum wird unterhalb 30000 cm^{-1} keine Absorption merklicher Intensität beobachtet. Eine wenig intensive $n_-(O)-Sb$ Bande könnte von den starken $\pi-\pi^*$ oder Cl-Sb Übergängen verdeckt sein und kann in dem Spektrum nicht lokalisiert werden.

Um die Zuordnungen π-M und O-M abzusichern, könnten polarisierte Absorptionsspektren von Monodiketonatkomplexen mit anderen Zentralionen oder mit anderen Diketonaten untersucht werden. Auch die Spektren von $[Sn(acac)F_4]^-$ könnten dazu nützlich sein, weil sich bei diesem Komplex die Sn-F Übergänge wesentlich weiter ins UV verschieben, während O-Sn und π-Sn Banden nach etwas geringerer Energie verschoben sein sollten.

Aufgrund der getroffenen Zuordnungsvorschläge für die Charge Transfer Übergänge der Monoacetylacetonat- und Monotropolonatkomplexe von Zinn(IV) und Antimon(V) lassen sich folgende Aussagen machen:

1) Innerhalb der untersuchten Reihe von Verbindungen konsistente Zuordnungen von Übergängen mit hauptsächlich Hal-M, π-M und O-M Charakter sind möglich.

2) Zwischen den als Br-Sn und als Cl-Sb Charge Transfer gedeuteten Übergängen bestehen große Ähnlichkeiten. Dies läßt auf gleichartige Halogen-Metall Bindungen in $[Sn(acac)Br_4]^-$ und $Sb(acac)Cl_4$ schließen. Die Wechselwirkungen zwischen den Halogenorbitalen führen zu deutlichen Aufspaltungen zwischen den p_π(Hal)-M Übergängen.

3) Jörgensens Konzept der optischen Elektronegativität ist auf die Hal-M Charge Transfer Banden sehr gut anwendbar. Daraus folgt, daß das angeregte Elektron gut am Zentralion lokalisiert ist.

4) Die Intensitätsverteilungen der Hal-M vibronischen Anregungen lassen sich im Rahmen der Fehlergrenzen der Meßergebnisse gut durch Gaußkurven annähern. Wie auch die sehr großen Halbwertsbreiten könnte dies durch eine deutliche Potentialkurvenverschiebung des angeregten Zustands verursacht werden.

5) In den polarisierten Kristallspektren können von anderen Absorptionen nicht überlagerte Komponenten von Singulett-Triplett Übergängen beobachtet werden, die wahrscheinlich Hal-M Charakter besitzen.

6) Die Zuordnungsvorschläge der O-Sb und π-Sb Übergänge bei $Sb(acac)Cl_4$ sind weniger gut abgesichert. Jedoch erscheint es sinnvoll, in der Literatur veröffentlichte Interpretationen von Spektren von Acetylacetonaten (vor allem der Übergangsmetalle höherer optischer Elektronegativität), bei denen diese Möglichkeiten nicht berücksichtigt wurden, zu überprüfen.

7) Wenn die Zuordnungen von vorwiegend π-Sb und O-Sb Charakter zutreffen, sind die gewonnenen X_{opt}-Werte mit geringerer Genauigkeit auf andere Komplexe übertragbar als die optischen Elektronegativitäten der Halogene. Dies gilt besonders für den π-M Übergang. Möglicherweise ist das angeregte Elektron hier weniger am Zentralion lokalisiert, wobei das Ausmaß der Delokalisierung von der Elektronenstruktur des Metalls abhängt.

8) Fraglich bleibt die Lage des anderen symmetrieerlaubten, y-polarisierten O-Sb Übergangs. Er könnte mit geringer Intensität unter den starken π-π^* oder Cl-Sb Absorptionen verborgen sein.

9) Die Energiedifferenzen zwischen π_3-Sb und n_+(O)-Sb sowie zwischen π_3-π_4 und n_-(O)-π_4 Zuständen unterscheiden sich beträchtlich von den Orbitalenergiedifferenzen $\pi_3 - n_+$ bzw. $\pi_3 - n_-$. Dies kann auf den Einfluß genügend starker Elektronenwechselwirkung zurückgeführt werden.

7. Zusammenfassung

Von einigen Monoacetylacetonat- und Monotropolonatkomplexen des Zinn(IV) und des Antimon(V) wurden polarisierte Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich an sehr dünnen Einkristallen gemessen.

Unter geeigneten Bedingungen wuchsen Einkristalle einer Schichtdicke von weniger als 1 μ aus Lösungen auf Quarzträgern. Die Kristalldicke wurde bei $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ aus den Meßwerten von Doppelbrechung und Gangunterschied berechnet.
Zur Aufnahme der Kristallspektren diente eine polarisationsmikroskopische Anordnung, welche in ein Cary 17 Spektralphotometer eingefügt wurde und die Aufnahme von Absorptionsspektren an Kristallen von wenigstens 0.1 mm Durchmesser bis zu 220 nm Wellenlänge gestattete. Bei den orthorhombischen Mikrokristallen von $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$, $[HNEt_3][Sn(acac)Br_4]$ und $Sb(acac)Cl_4$ wuchsen jeweils zwei verschiedene kristallographische Ebenen, an denen parallel zu den drei dielektrischen Hauptachsen polarisierte Spektren erhalten wurden. Die anderen Substanzen bildeten bei allen Versuchen stets dieselbe Kristallfläche aus.

Für $[HNEt_3][Sn(acac)Cl_4]$ und $Sb(acac)Cl_4$, deren Kristallstrukturen bekannt sind, konnte auf der Grundlage einer Faktorgruppenanalyse gezeigt werden, daß eine Davydov-Aufspaltung entweder symmetrieverboten ist oder vernachlässigbar klein sein muß. Ferner traten in den polarisierten Kristallspektren Absorptionsbanden stets nur in Wellenlängenbereichen auf, in denen auch die Lösungen absorbierten. Die Bandenverschiebungen waren relativ klein.
Die Kristallspektren wurden daher als Überlagerung von Übergängen interpretiert, die an den einzelnen Molekülen lokalisiert sind.

Aufgrund der günstigen Ausrichtung der Komplexe im Kristall ergaben sich beträchtliche Polarisationseffekte. Aus den Kristallspektren konnten bei Kenntnis der Kristallstruktur sowie der Polarisationsrichtungen im Kristall Spektren berechnet werden, welche in Richtungen der Molekülachsen polarisiert sind. Eine für genügend schwache Absorption gültige Näherung, die dieser Umrechnung zugrunde liegt, erwies sich als anwendbar. Im Molekül ver-

schieden polarisierte Absorptionen, die in den Lösungsspektren stark überlappten, konnten getrennt werden. Dies ermöglichte auch die Beobachtung einiger Übergänge geringer Oszillatorstärke.

Zur Auflösung von Übergängen, die sich in den polarisierten Komplexspektren noch überlagerten, wurde ein Computerprogramm erstellt, mit dem eine Zerlegung wahlweise in Gaußkurven oder in asymmetrische logarithmische Normalverteilungen möglich ist. Die Anpassungen erfolgten jeweils mit der minimalen Bandenanzahl, die zu einem innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen akzeptablen und physikalisch sinnvollen Ergebnis führten.

Im Rahmen eines teilweise lokalisierten MO-LCAO-Modells wurden Zuordnungsvorschläge für den hauptsächlichen Charakter aller beobachteten Übergänge erarbeitet. Die Zuordnungen stützen sich im wesentlichen auf Symmetrie- und Spinauswahlregeln sowie auf Vergleiche der Spektren bei Wechsel des Zentralions, der Chelatliganden und der Halogenliganden. Ferner wurden theoretische und experimentelle Untersuchungen aus der Literatur über die Chelatligandanionen, einige Chelatkomplexe sowie Halogenokomplexe berücksichtigt. In guter Näherung können am Chelatliganden lokalisierte $\pi-\pi^*$ und $n-\pi^*$ Übergänge und Charge Transfer Übergänge von den Halogenen, den Sauerstoffatomen oder den π-Molekülorbitalen der Chelatliganden zum Zentralion unterschieden werden.

Die Zuordnung der intensiven $\pi-\pi^*$ Übergänge konnte am besten abgesichert werden. Eine Deutung der entsprechenden Absorption von Acetylacetonatkomplexen als $n-\pi^*$ Übergang, die manchmal in der Literatur zu finden ist, wird schon aufgrund der Polarisation widerlegt.
Die y-polarisierten $\pi-\pi^*$ Übergänge der Acetylacetonate und der Tropolonate zeigen eine asymmetrische Intensitätsverteilung mit sehr wenig aufgelöster Schwingungsstruktur. Die Potentialkurvenverschiebung des angeregten Zustands ist wahrscheinlich gering.
Der Einfluß von Zentralion und Halogenliganden auf das π-Elektronensystem des Chelatliganden kann als kleine Störung angesehen werden. Er äußert sich in einer Zunahme der $\pi-\pi^*$ Energie mit steigender effektiver Ladung des Metalls. Wahrscheinlich liegt nur eine sehr schwache π-Bindung zwischen Chelatligand und Zentralion vor.

Die x-polarisierten n-π^* Übergänge haben offensichtlich wesentlich geringere Intensitäten.
Bei einem der Acetylacetonatkomplexe wurde erstmalig mit einiger Sicherheit ein n-π^* Übergang beobachtet. Die n-π^* Absorptionen der Zinntropolonate konnten nicht näher charakterisiert werden.

Jörgensens Konzept der optischen Elektronegativitäten ist auf die Hal-M Charge Transfer Übergänge gut anwendbar. Bei $[Sn(acac)Br_4]^-$ und $Sb(acac)Cl_4$ wurden je vier der sechs erlaubten Übergänge mit p_π(Hal)-M Charakter beobachtet. Die große Ähnlichkeit zwischen den Br-Sn und den Cl-Sb Absorptionen läßt auf gleichartige Halogen-Metall Bindungsverhältnisse in den beiden Komplexen schließen.
Einigen Übergängen sehr geringer Intensität, welche nicht von starken Absorptionen überlagert wurden, kann Hal-M Singulett-Triplett Charakter zugeordnet werden.

Bei $Sb(acac)Cl_4$ lassen sich zwei x- bzw. z-polarisierte Absorptionen als π-Sb und O-Sb Charge Transfer deuten. Die aus den Übergangsenergien berechneten entsprechenden optischen Elektronegativitäten des Acetylacetonatliganden ermöglichen nur ungenaue Vorhersagen der spektralen Lage von π-Sn und O-Sn Übergängen. Dies dürfte mit einer teilweisen Delokalisierung des angeregten Elektrons über den Komplex zusammenhängen.

Die für Monochelatkomplexe mit Zentralionen abgeschlossener Elektronenschalen gewonnenen Ergebnisse sind Ausgangspunkt für die Interpretation der Spektren, die von Komplexen mit mehreren Chelatliganden und von Übergangsmetallkomplexen erhalten werden.
Bisher fanden die Schwingungsstruktur bzw. asymmetrische Bandenform der π-π^* Übergänge zu wenig Beachtung, z.B. bei der Bestimmung der Energiedifferenz zwischen E- und A-Komponenten der π-π^* Absorption, welche bei Trisacetylacetonaten durch intramolekulare Wechselwirkung zwischen den Chelatliganden hervorgerufen wird.
Die Möglichkeit von π-M und O-M Charge Transfer Übergängen muß bei Komplexverbindungen mit Metallen höherer optischer Elektronegativität beachtet werden. Bisher wurden bei Deutungen von Acetylacetonatspektren in der Literatur π-M Übergänge nicht immer und O-M Übergänge fast gar nicht berücksichtigt.

Insgesamt wurden aus den Einkristallspektren bei Kenntnis der Kristallstruktur wichtige Beiträge zum Verständnis der Absorptionsspektren und der Elektronenstruktur von Diketonatkomplexen gewonnen. Die hierzu erforderlichen polarisierten Spektren an Mikrokristallen von Diketonatkomplexen, deren Extinktionskoeffizienten ungefähr 10^4 l mol^{-1} cm^{-1} betragen, konnten mit geringem apparativem Aufwand gemessen werden.

8. Literaturverzeichnis

[1] Mehrotra, R. C.; Bohra, R.; Gaur, D. P.
"Metal β-diketonates and allied derivatives"; Academic Press: London, 1978

[2] Thompson, D. W.
Struct. Bonding 1971, 9, 27

[3] Fackler, J. P.
Prog. Inorg. Chem. 1966, 7, 361

[4] Dynamit Nobel AG
"Metallacetylacetonate - Metallpentandionate - Reaktionen und Anwendungen"; Troisdorf, 1981

[5] Lintvedt, R. L.
"Concepts of inorganic photochemistry"; Adamson, A. W.; Fleischauer, P. D. Herausg.; Wiley: New York, 1975; Kap. 7

[6] West, R.; Riley, R.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1958, 5, 295

[7] Brown, N. M. D.; Bladon, P.
J. Chem. Soc. A 1969, 526

[8] Allred, A. L.; Thompson, D. W.
Inorg. Chem 1968, 7, 1196

[9] Thompson, D. W.; Lefelhocz, J. F.; Wong, K. S.
Inorg. Chem. 1972, 11, 1139

[10] Creighton, J. A.; Green, J. H. S.
J. Chem. Soc. A 1968, 808

[11] Cunningham, D.; Finnegan, J.; Donaldson, J.; Frazer, M. J.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 162

[12] Sala-Pala, J.; Guerchais, J. E.
Bull Soc. Chim. Fr. 1973, 2913

[13] Buslaev, Y. A.; Dyer, D. S.; Ragsdale, R. O.
Inorg. Chem. 1967, 6, 2208

[14] Kolditz, L.; Malzahn, R.
Z. Anorg. Allg. Chem. 1970, 379, 279

[15] Creaser, C. S.; Creighton, J. A.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 1402

[16] Creaser, C. S.; Creighton, J. A.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1979, 41, 469

[17] Kawasaki, Y.; Tanaka, T.; Okawara, R.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1967, 40, 1562

[18] Wittig, G.; Laib, H.
Ann. 1953, 580, 57

[19] Morgan, G. T.; Davies, G. R.
Proc. Roy. Soc. (London) A 1926, 110, 523

[20] Hartmann, H.; Kühl, G.
Z. Anorg. Allg. Chem. 1961, 312, 186

[21] Kawasaki, Y.; Okawara, R.
private Mitteilung

[22] Muetterties, E. L.; Wright, C. M.
J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 5132

[23] Junge, H.; Musso, H.
Spectrochim. Acta A 1968, 24, 1219

[24] Jonas, I.; Norden, B.
Spectrochim. Acta A 1976, 32, 427

[25] Ramos, V. B.; Tobias, R. S.
Spectrochim. Acta A 1973, 29, 953

[26] Behnke, G. T.; Nakamoto, K.

Inorg. Chem. 1967, 6, 433

[27] Mikami, M. ; Nakagawa, I.; Shimanouchi, T.
Spectrochim. Acta A 1967, 23, 1037

[28] Redington, R. L.; Redington, T. E.
J. Mol. Spectrosc. 1979, 78, 229

[29] Junge, H.
Spectrochim. Acta A 1968, 24, 1957

[30] Hulett, L. G.; Thornton, D. A.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1973, 35, 2661

[31] Hulett, L. G.; Thornton, D. A.
Spectrochim. Acta A 1971, 27, 2089

[32] Kopteva, T. S.; Medvedeva, V. G.; Rodionov, A. N.; Ruch'eva, N. I.; Skoldinov, A. P.; Shigorin, D. N.
Zh. Obshch. Khim. 1978, 48, 1587

[33] Funck, E.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1967, 71, 170

[34] Douek, I.; Frazer, M. J.; Goffer, Z.; Goldstein, M.; Rimmer, B.; Willis, H. A.
Spectrochim. Acta A 1967, 23, 373

[35] Jones, R. W.; Fay, R. C.
Inorg. Chem. 1973, 12, 2599

[36] Meinema, H. A.; Noltes, J. G.
J. Organomet. Chem. 1978, 160, 435

[37] Meinema, H. A.; Mackor, A.; Noltes, J. G.
J. Organomet. Chem. 1972, 37, 285

[38] Komura, M.; Tanaka, T.; Okawara, R.
Inorg. Chim. Acta 1968, 2, 321

[39] Rein, A. J.; Herber, R. H.
J. Chem. Phys. 1975, 63, 1021

[40] Gutmann, V.
"Coordination chemistry in non-aqueous solutions"; Springer: Wien, 1968

[41] Hooper, R. M.; McArdle, B. J.; Narang, R. S.; Sherwood, J.
"Crystal growth", 2. Aufl.; Pamplin, B. R. Herausg.; Pergamon Press: Oxford, 1980; Kap. 10

[42] Wahlstrom, E. E.
"Optical crystallography", 5. Aufl.; Wiley: New York, 1979

[43] Schmidt, W. J.
"Handbuch der Mikroskopie in der Technik"; Freund, H. Herausg.; Umschau: Frankfurt a.M., 1957; 216

[44] Ferguson, J.; Orr, W.
Rev. Scient. Instr. 1973, 44, 225

[45] Morys, P.
Dissertation, Berlin 1971

[46] Yersin, H.; Gliemann, G.
Messtechnik (Braunschweig) 1972, 80, 99

[47] Lerbscher, J. A.; Trotter, J.
Acta Crystallogr. B 1976, 32, 2671

[48] Nielson, K.; Berg, R. W.
Acta Chem. Scand. A 1980, 34, 153

[49] Miller, G. A.; Schlemper, E. O.
Inorg. Chim. Acta 1978, 30, 131

[50] Miller, G. A.; Schlemper, E. O.
Inorg. Chem. 1973, 12, 677

[51] Lingafelter, E. C.

Coord. Chem. Rev. 1966, 1, 151

[52] Beimel, M.
Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt für die Sekundarstufe II,
Düsseldorf, 1983

[53] Kanehisa, N.; Onuma, K.; Uda, S.; Hirabayashi, K.; Kai, Y.; Yasuoka, N.; Kasai, N.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978, 51, 2222

[54] Le Carpentier, J.-M.; Weiss, R.
Acta Crystallogr. B 1972, 28, 1442

[55] Chevrier, B.; Le Carpentier, J.-M.; Weiss, R.
Acta Crystallogr. B 1972, 28, 2667

[56] Patton, B. L.; Raymon, K. N.
Inorg. Chem. 1969, 8, 2426

[57] Jansen, M.
Acta Crystallogr. B 1979, 35, 539

[58] Uda, S.; Kai, Y.; Yasuoka, N.; Kasai, N.
Cryst. Struct. Commun. 1974, 3, 257

[59] Lister, N. W.; Sutton, L. E.
Trans. Faraday Soc. 1941, 37, 393

[60] Bancroft, G. M.; Sham, T. K.; Eastman, D. E.; Gudat, W.
J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 1752

[61] Hogarth, A. J.; Urch, D. S.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 794

[62] Green, J. C.; Green, M. L.; Joachim, P. J.; Orchard, A. F.; Turner, D. W.
Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 1970, 268, 111

[63] Jörgensen, C. K.

Prog. Inorg. Chem. 1970, 12, 101

[64] Kemlo, J. A.; Shepherd, T. M.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 1977, 73, 1850

[65] Ohno, T.; Kato, S.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 1901

[66] Larsen, E.; Mason, S. F.; Searle, G. H.
Acta Chem. Scand. 1966, 20, 191

[67] Clarke, R. H.; Connors, R. E.
Spectrochim. Acta A 1974, 30, 2063

[68] Fleming, C. A.; Thornton, D. A.
J. Mol. Struct. 1975, 25, 271

[69] So, H.; Pope, M. T.
Inorg. Chem. 1972, 11, 1441

[70] Johnson, P. R.; Thornton, D. A.
J. Mol. Struct. 1975, 29, 97

[71] Lintvedt, R. L.; Kernitsky, L. K.
Inorg. Chem. 1970, 9, 491

[72] Evans, S.; Hamnett, A.; Orchard, A. F.; Lloyd, D. R.
Faraday Discuss. Chem. Soc. 1972, 54, 227

[73] Schildcrout, S. M.; Pearson, R. G.; Stafford, F. E.
J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 4006

[74] Brittain, H. G.; Horozoglu, G.; Baker, A. D.
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1979, 16, 107

[75] Fragala, I.; Ciliberto, E.; Finocchiaro, P.; Recca, A.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 240

[76] Cauletti, C.; Furlani, C.; Piancastelli, M. N.
J. Organomet. Chem. 1978, 149, 289

[77] Barnum, D. W.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, 22, 183

[78] Hanazaki, I.; Hanazaki, F.; Nagakura, S.
J. Chem. Phys. 1969, 50, 265;
ibid., 276

[79] Barnum, D. W.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, 21, 221

[80] Forster, L. S.
J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 3001

[81] Nakanishi, H.; Morita, H.; Nagakura, S.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977, 50, 2255

[82] Ito, T.; Tanaka, N.; Hanazaki, I.; Nagakura, S.
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1969, 5, 781

[83] Kakitani, T.; Kakitani, H.
Theoret. Chim. Acta 1977, 46, 259

[84] Kuroda, H.; Kunii, T.
Theoret. Chim Acta 1967, 7, 220

[85] Yoshida, Z.; Kobayashi, T.
Theoret. Chim. Acta 1971, 20, 216

[86] Perben, R.; Marey, T.; Arriau, J.
J. Heterocycl. Chem. 1975, 12, 913

[87] Hameka, H. F.
"Advanced quantum chemistry"; Addison-Wesley: Reading, 1965

[88] Day, P.; Diggle, P. J.; Griffiths, G. A.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 1446

[89] Jörgensen, C. K.
Acta Chem. Scand. 1962, 16, 2406

[90] Duffy, J. A.
Struct. Bonding 1977, 32, 147

[91] Ballhausen, C. J.
Theoret. Chim. Acta 1963, 1, 285

[92] Herzberg, G.
"Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules", 2. Aufl.; van Nostrand Reinhold: Cincinnati, 1950; 392

[93] Jörgensen, C. K.
"Absorption spectra and chemical bonding in complexes"; Pergamon Press: Oxford, 1962; 92

[94] Born, M.; Wolf, E.
"Principles of optics", 5. Aufl.; Pergamon Press: Oxford, 1975

[95] Szivessy, G.
"Handbuch der Physik"; Konen, H. Herausg.; Springer: Berlin, 1928; Bd. 20, Kap. 11, "Kristalloptik"

[96] Ramachandran, G. N.; Ramaseshan, S.
"Handbuch der Physik"; Flügge, S. Herausg.; Springer: Berlin, 1961; Bd. 25, Kap.1, "Crystal optics"

[97] Schaefer, C.
"Einführung in die theoretische Physik", 2. Aufl.; de Gruyter: Berlin, 1950, Bd. 3; 489

[98] Nye, J. F.
"Physical properties of crystals"; Clarendon Press: Oxford, 1972

[99] Pancharatnam, S.
Proc. Indian. Acad. Sci. A 1957, 46, 280

[100] Pope, M.; Swenberg, C. E.
"Electronic processes in organic crystals";

Clarendon Press: Oxford, 1982; 59 f.

[101] Hochstrasser, R. M.
"Molecular aspects of symmetry"; Benjamin Inc.: New York, 1966; Kap. 10

[102] Davydov, A. S.
"Theory of molecular excitons"; Plenum Press: New York, 1971; 86 f.

[103] Robertson, J. M.; Sinclair, V. C.; Trotter, J.
Acta Cryst. 1961, 14, 697

[104] Barker, B. E.; Fox, M. F.
Chem. Soc. Rev. 1980, 9, 143

[105] Siano, D. B.; Metzler, D. E.
J. Chem. Phys. 1969, 51, 1856

[106] Beech, G.
"FORTRAN IV in Chemistry"; Wiley: London, 1975; 127

[107] Hoshi, T.; Tanizaki, Y.
Z. Phys. Chem. 1970, 71, 230

[108] Yamaguchi, H.; Ikeda, N.; Hirayama, F.; Uekama, K.
Chem. Phys. Lett. 1978, 55, 75

[109] Sahbari, J. J.; Bomben, K. D.; Tinti, D. S.
J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 5577

[110] Kraft, H. G.; Rode, B. M.
Monatsh. Chem. 1980, 111, 797

[111] Moore, C. Z.; Nelson, W. H.
Inorg. Chem. 1969, 8, 138

[112] Imanishi, S.; Ito, M.
J. Chem. Phys. 1956, 24, 1272

[113] Alves, A. C.; Hollas, J. M.
Mol. Phys. 1973, 25, 1305

[114] Rossetti, R.; Brus, L. E.
J. Chem. Phys. 1980, 73, 1546

[115] Bruno, G.; Centineo, G.; Ciliberto, E.; Fragala, I.
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1983, 32, 153

[116] Schatz, P. N.; Stephens, P. J.; Henning, G. N.; McCaffery, A. J.
Inorg. Chem. 1968, 7, 1246

[117] Walton, R. A.; Matthews, R. W.; Jörgensen, C. K.
Inorg. Chim. Acta 1967, 1, 355

[118] Bartecki, A.; Kaminski, J.
Rocz. Chem. 1975, 49, 505

Lebenslauf

Personalien:

Ursula Teutsch, geb. Voets,
geboren am 3.8.1956 in Düsseldorf,
Eltern: Paul Voets und
Luzie Voets, geb. Moseler.

Ausbildung:

1963 - 1966	Grundschule in Düsseldorf.
1966 - 1972	Cecilien-Gymnasium.
1972 - 1974	Clara-Schumann-Gymnasium.
Juni 1974	Abitur.
Oktober 1974	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Düsseldorf.
April 1977	Diplom-Vorprüfung.
Juni 1980	Diplom.
Seit Juli 1980	wissenschaftliche Angestellte im Institut für Theoretische Chemie.
Nov. 1980 - Okt. 1984	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H.-H. Schmidtke.

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606